

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-064685

(43)Date of publication of application : 13.03.2001

---

(51)Int.Cl. C11D 7/26  
C09K 3/14  
C11D 7/32  
C11D 7/34  
C11D 7/36  
H01L 21/304  
// C11D 3/14  
C11D 3/37

---

(21)Application number : 11-286439

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 07.10.1999

(72)Inventor : BESSHO KEIICHI

HIGAMI MAKOTO

ONO TOSHIO

ISHIKAWA KATSUHIRO

---

(30)Priority

Priority number : 11177463 Priority date : 23.06.1999 Priority country : JP

---

(54) DETERGENT FOR SEMICONDUCTOR PART, CLEANING OF SEMICONDUCTOR PART, COMPOSITION FOR POLISHING AND POLISHING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a detergent having a slight load on environment and high cleaning effects on impurities remaining on a semiconductor part such as a semiconductor substrate after chemomechanical polishing(CMP).

SOLUTION: This detergent for a semiconductor part comprises at least two kinds of (co) polymers of a (co)polymer having carboxylic acid (salt) groups, a (co)polymer having sulfonic acid (salt) groups and a (co)polymer having phosphonic acid (salt) groups and, as necessary, further contains a phosphonic acid compound therein.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.11.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other

than the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] (a) the polymer which has a carboxylic-acid (salt) radical (\*\*), the polymer which has (b) sulfonic-acid (salt) radical (\*\*) and the polymer which has (c) phosphonic acid (salt) radical (\*\*), and \*\* -- the cleaning agent for semi-conductor components which contains at least two sorts of polymers (\*\*) inside.

[Claim 2] The cleaning agent for semi-conductor components according to claim 1 which comes to blend a phosphonic acid compound further.

[Claim 3] The cleaning agent for semi-conductor components according to claim 1 or 2 used for semi-conductor components washing before and behind chemical mechanical polishing.

[Claim 4] The washing approach of the semi-conductor components characterized by washing semi-conductor components using the cleaning agent for semi-conductor components claim 1 - given in 3 any 1 terms.

[Claim 5] The constituent for polish characterized by containing the polish assistant which consists of abrasives and a semi-conductor components cleaning agent according to claim 1 or 2 at least.

[Claim 6] The constituent for polish according to claim 5 which furthermore comes to blend a solvent.

[Claim 7] The constituent for polish according to claim 5 or 6 used for chemical mechanical polishing.

[Claim 8] The polish approach characterized by grinding a ground object using the constituent for polish according to claim 5 or 6.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] Especially this invention relates to the washing approach of the cleaning agent for semi-conductor components used in order to carry out clarification of the front face of semi-conductor components, such as a semi-conductor substrate before and after chemical mechanical polishing (CMP), and semi-conductor components in a semi-conductor production process about the washing approach of the cleaning agent for components for semi-conductors, and semi-conductor components. Moreover, especially this invention relates to the constituent for polish and the polish approach which are used in order to grind front faces, such as semi-conductor components, such as a semi-conductor substrate, record-medium components, and components for optics, about the constituent for polish, and the polish approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] As a new flattening technique in a semiconductor device manufacture process, chemical mechanical polishing (CMP) attracts attention, a process can be shortened compared with etchback techniques, such as the conventional reflow technique and RIE (reactive ion etching), moreover it is hard to receive a pattern dependency, and there is an advantage that good flattening is realizable. This kind of CMP is applied to metal flattening in a multilayer, or flattening of an interlayer insulation film. From the former, various approaches are proposed as the substrate washing approach after chemical mechanical polishing as a flattening process of an interlayer insulation film. RCA washing often used by the semi-conductor production process as what has the highest versatility is mentioned. This RCA washing consists of a washing process by the mixed liquor of ammonia, hydrogen peroxide solution, and water, and a washing process by the mixed liquor of a hydrochloric acid, hydrogen peroxide solution, and water.

[0003] Moreover, etching on the front face of an interlayer insulation film in a rare fluoric acid solution, the method of performing acid cleaning, in case an alkali system abrasive material is used, etc. are proposed. After brush scrub washing (for example, the thing of removing the particle from which ammonia:hydrogen-peroxide:water (weight ratio) performed SC1 washing by the alkaline penetrant remover of 1:1:5, and adhered to the substrate front face at the polish process) is used present most mostly as after treatment of a chemical mechanical-polishing process.

[0004] Furthermore, it is further known as washing of the metal impurity which stuck to the substrate front face after CMP that the water solution of a citric acid is used, that a citric-acid water solution or ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) will be used with hydrogen fluoride, etc. Moreover, the penetrant remover containing an organic acid and complexing agents, such as a citric acid, is also known. However, in order to take out a cleaning effect, it is necessary to make it high concentration, and in the above-mentioned penetrant remover, there is a problem that burdens to an environment, such as waste fluid processing, are large, the top where it is difficult after chemical mechanical polishing to remove metal impurities, such as a polish particle which remained on the substrate, to satisfactory level.

[0005] Moreover, as a constituent for polish used for chemical mechanical polishing (CMP) adopted at flattening processes, such as semi-conductor components, such as a semi-conductor substrate and an interlayer insulation film, record-medium components, and components for optics, from the former, the constituent for polish which distributed polish abrasive grains, such as a diamond of

several 10-micron order, an alumina, and SiC, underwater from submicron one is known, for example (JP,1-205973,A, JP,62-25187,A, JP,9-143455,A, etc.). However, since distributed removal and reattachment prevention of the dispersibility of a polish abrasive grain and the polish waste generated by polish are inadequate when these constituents for polish are used, it is easy to produce irregularity, such as a pit, a scratch, orange peel, and a crack, on a ground object front face, and a polish rate is not gathered to it, but it is inferior to productivity. Moreover, although the high constituent for polish of the polish effectiveness is also known, since they are expensive, there is a limitation in low cost-ization.

[0006] Moreover, according to development of electronic equipment, the densification of record of a magnetic-disk recording device is demanded in recent years. The magnetic head from a magnetic disk needs to be flying height decreased for densification. When the flying height was small and a projection exists on a hard disk side, a head crash is caused and there is a possibility of damaging a hard disk and the magnetic head. Moreover, the minute projection which does not result in a head crash also tends to cause [ various ] an error on the occasion of informational R/W by turbulence of the magnetic properties of a height. Therefore, it is important to form the polished surface which has the smooth nature excellent in the polish process of a hard disk substrate. The comparatively cheap constituent for polish which the glassy carbon substrate which is a brittle material besides the conventional aluminum substrate is also used as a magnetic-disk substrate, ground brittle materials, such as a glassy carbon substrate, a glass substrate, and a ceramic substrate, and was suitable for considering as the front face which is a high polish rate and has advanced smooth nature is not offered.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] There are few loads to an environment and the purpose of this invention has them in offering the washing approach of the high cleaning agent of a cleaning effect, and semi-conductor components to impurities, such as Fe, Mn, aluminum, Ce, Cu, W, Ti, etc. based on a metal impurity or metal wiring included in CMP polish abrasive grains, such as a silica, an alumina, etc. which remained on semi-conductor components, such as a semi-conductor substrate, after chemical mechanical polishing ( CMP), and CMP. Moreover, the purpose of this invention is to also offer the constituent for polish and the polish approach of being suitable for chemical mechanical polishing (CMP), such as semi-conductor components, such as a semi-conductor substrate and an interlayer insulation film, and record-medium components, components for optics, and making the front face of a ground object flat, and making a polish rate high.

[0008]

[Means for Solving the Problem] the polymer with which this invention has (a) carboxylic-acid (salt) radical (\*\*), the polymer which has (b) sulfonic-acid (salt) radical (\*\*) and the polymer which has (c) phosphonic acid (salt) radical (\*\*), and \*\* -- it is related with the cleaning agent for semi-conductor components containing at least two or more sorts of polymers (\*\*) inside. As for the above-mentioned cleaning agent for semi-conductor components, it is desirable to use it for semi-conductor components washing after chemical mechanical polishing. Moreover, this invention relates to the washing approach of the semi-conductor components characterized by washing semi-conductor components using the above-mentioned cleaning agent for semi-conductor components. Furthermore, this invention relates to the constituent for polish characterized by containing the polish assistant which consists of abrasives and a cleaning agent for semi-conductor components of the above-mentioned publication at least. It is desirable to blend a solvent with the above-mentioned constituent for polish further. Moreover, as for the above-mentioned constituent for polish, it is desirable to use it for chemical mechanical polishing. Furthermore, this invention relates to the polish approach characterized by grinding a ground object using the above-mentioned constituent for polish.

[0009]

[Embodiment of the Invention] The polymer which has (a) carboxylic-acid (salt) radical which is one of the constituents of the cleaning agent for semi-conductor components of this invention (\*\*) carries out the polymerization (\*\*) of the monomer which has a carboxylic-acid (salt) radical, and is obtained. Here as a monomer which has a carboxylic-acid (salt) radical Although it will not be limited especially if it is the monomer which has the double bond in which a polymerization is

possible including a carboxylic-acid radical. For example, an itaconic acid, itaconic acid anhydride, an acrylic acid (meta), a maleic acid, A maleic anhydride, a fumaric acid, an anhydrous fumaric acid, a citraconic acid, an anhydrous citraconic acid, Glutaconic acid, a vinyl acetic acid, an allyl compound acetic acid, a phosphino carboxylic acid, Acrylic-acid (meta) alkyl ester, such as alpha-halo acrylic acid, beta-carboxylic acids or these salts, a methyl acrylate (meta), an ethyl acrylate (meta), and acrylic-acid (meta) octyl, is mentioned. Preferably, they are an itaconic acid, itaconic acid anhydride, an acrylic acid, methacrylic acids, or these salts. Using it by the one-sort independent can also be mixed and used for the monomer which has the double bond in which a polymerization is possible including these carboxylic-acid (salt) radicals for two or more sorts.

[0010] The method of manufacturing a polymer (\*\*) from the monomer which has the above-mentioned carboxylic-acid (salt) radical is as follows. That is, under existence of well-known polymerization initiators, such as a hydrogen peroxide, sodium persulfate, and potassium persulfate, 20-200 degrees C is usually 40-150 degrees C preferably, the polymerization reaction of the reaction temperature can be preferably carried out for the above-mentioned monomer component over 1 - 15 hours for 0.1 to 20 hours, and a polymer (\*\*) can be manufactured. As one formula, the monomer component used for a polymerization can be added serially, and a polymerization can be performed. Here, successive polymerization is a constant rate per unit time amount, or is carrying out the variate of the addition and supplying a monomer component to a polymerization system in predetermined time.

[0011] In the above-mentioned polymerization reaction, since it reacts smoothly, a polymerization solvent can be used, and as this polymerization solvent, the mixture of water or water, a mixable organic solvent, and water etc. can be used. Although it will not be limited as an example of this organic solvent especially if water and mixing are possible, a tetrahydrofuran, 1,4-dioxane, alcohols, etc. are mentioned, for example. (a) the weight average molecular weight of the polymer which has a carboxylic-acid (salt) radical (\*\*) -- 1,000-500,000 -- desirable -- 3,000-300,000 -- it is 5,000-300,000 still more preferably. Less than by 1,000, if a cleaning effect may not be demonstrated enough and exceeds 500,000 on the other hand, handling will become difficult with gelation etc.

[0012] In addition, in order to consider as the cleaning agent for semi-conductor components, as for the polymer which has (a) carboxylic-acid (salt) radical (\*\*), it is desirable that it is water solubility. What is necessary is just to consider as the polymer which has the counter ion of a cation kind (\*\*), in order to make it water solubility. Although especially a cation kind is not limited, hydrogen, alkali metal, alkaline earth metal, ammonia, its amine, etc. are desirable. As the above-mentioned alkali metal, calcium, magnesium, etc. can be illustrated as an alkaline earth metal, and sodium, a potassium, etc. can be illustrated for polyamine, such as alkylamines, such as monomethylamine, ethylamine, propylamine, dimethylamine, diethylamine, triethylamine, butylamine dibutyl amine, and tributylamine, ethylenediamine, diethylenetriamine, and triethylenetetramine, a morpholine, a piperidine, etc. as an amine. Preferably, they are hydrogen, a potassium, ammonia, and alkylamine.

[0013] Moreover, the corresponding alkali may neutralize, after carrying out the polymerization (\*\*) of the monomer which has a desirable cation kind and carrying out the polymerization (\*\*) of the acid type monomer, in order to obtain the polymer (salt) which has these cation kinds (\*\*).

Moreover, it is also possible to exchange a polymer (\*\*) (salt) for the cation kind of other type and mutual by various ion-exchange techniques. These cation kind can also use [ also using by the one sort independent, and ] two or more sorts together. The amount of the above-mentioned (a) component used is 10 % of the weight or more still more preferably 5% of the weight or more preferably to the whole (a) - (c) component. A polish rate falls and is not desirable when metaleed (ion) removal capacity may decline when it uses as a cleaning agent that it is less than 5 % of the weight, and it is used as an abrasives constituent.

[0014] The polymer which has (b) sulfonic-acid (salt) radical which is one of the constituents of the cleaning agent for semi-conductor components of this invention (\*\*) sulfonates the aromatic series ring of a base polymer (precursor) including diene structure or aromatic series structure, or a part or all of a residual double bond, or is obtained by sulfonating diene structure, a part or after carrying out hydrogenation for all. In that case, a well-known hydrogenation catalyst is usable, for example, a hydrogenation catalyst and the hydrogenation approach which are indicated by the publication-number No. 222115 [ five to ] official report are mentioned. Although a base polymer can also be

sulfonated by the approach of mentioning later after hydrogenation, after sulfonating the above-mentioned base polymer, even if it carries out hydrogenation, it is satisfactory at all.

[0015] The copolymer of block types, such as a random mold, AB mold, or an ABA mold, can also be especially used for the base polymer used for this invention without a limit. As a base polymer, use of the copolymer of a block type obtains the copolymer which has the sulfonic-acid (salt) radical which has the block structure. For example, if it is styrene-isoprene the block copolymer of 2 yuan, the copolymer which has a sulfonic-acid (salt) radical block and a canal block will be obtained by being able to sulfonate an isoprene unit preferentially and sulfonating the aromatic series ring of styrene for the isoprene unit of a styrene-isoprene block copolymer preferentially with a sulfuric anhydride after hydrogenation by using the sulfuric anhydride / electron-donative compound mentioned later.

[0016] As a desirable base polymer, for example Polystyrene, an isoprene homopolymer, A butadiene homopolymer, a styrene-isoprene random copolymer, a styrene-isoprene block copolymer, Styrene-isoprene-styrene the block copolymer of 3 yuan, a butadiene-styrene random copolymer, A butadiene-styrene block copolymer, a styrene-butadiene-styrene block copolymer, And the water garnish of these (\*\*) polymers, an ethylene-propylene-diene ternary polymerization object, etc. are mentioned. They are a polystyrene and styrene-isoprene system random copolymer, styrene-isoprene system block copolymers, and these water garnishes preferably [ it is desirable and ] to an aromatic series monomer polymer, an aromatic series monomer-conjugated diene block copolymer, and a pan.

[0017] The polymer which has (b) sulfonic-acid (salt) radical of this invention (\*\*) sulfonates the above-mentioned base polymer by the approach indicated by a well-known approach, for example, the Chemical Society of Japan edit, a new experiment lecture (14 volumes III, 1773 pages), or JP,2-227403,A, and is obtained. That is, the above-mentioned base polymer can sulfonate the double bond part in this polymer using a sulfonation agent. While ring breakage of the double bond was carried out, and it became single bond at the time of this sulfonation or the double bond had remained, a hydrogen atom will permute by the sulfonic group. In addition, when other monomers are used, for example, an aromatic series unit may be sulfonated for a double bond part besides a diene unit part. As a sulfonation agent in this case, a sulfuric acid besides the complex of a sulfuric anhydride, a sulfuric anhydride, and an electron-donative compound, a chlorosulfonic acid, an oleum, hydrogensulfites (Na salt, K salt, Li salt, etc.), etc. are used preferably.

[0018] Here, as an electron-donative compound, nitril compounds, such as sulfides; acetonitriles, such as amines; dimethyl sulfides, such as ether; pyridines, such as N.N-dimethylformamide, dioxane, dibutyl ether, a tetrahydrofuran, and diethylether, a piperazine, a trimethylamine, triethylamine, and tributylamine, and a diethyl sulfide, ethyl nitril, and propyl nitril, etc. are mentioned, among these N.N-dimethylformamide and dioxane are [ but ] desirable.

[0019] Since 0.2-2.0 mols are usually 0.3-1.2 mols preferably in sulfuric anhydride conversion, a sulfonic-acid polymer is hard to be obtained by less than 0.2 mols to one mol of diene units in a base polymer, a lot of sulfates are produced after sulfonation agents, such as an unreacted sulfuric anhydride, increase and alkali neutralizes, if it exceeds 2.0 mols on the other hand, and purity falls, the amount of a sulfonation agent is not desirable.

[0020] In the case of this sulfonation, an inactive solvent can also be used for sulfonation agents, such as a sulfuric anhydride, and aliphatic hydrocarbon, such as nitro compound; liquid sulfur dioxide, such as halogenated hydrocarbon; nitromethanes, such as chloroform, a dichloroethane, tetrachloroethane, tetrachloroethylene, and dichloromethane, and a nitrobenzene, a propane, butane, a pentane, a hexane, and a cyclohexane, is mentioned as this solvent, for example. Two or more sorts can use these solvents suitably, mixing.

[0021] -70-+200 degrees C, at less than -70 degrees C, a sulfonation reaction becomes slow, it is -30-+50 degrees C, it is not economical, and if it, on the other hand, exceeds +200 degrees C, it has [ black-izing or the case where it insolubilizes ] a lifting and a product in side reaction and is not usually preferably desirable [ the reaction temperature of this sulfonation ]. In this way, the intermediate product (it is called a "intermediate product" the sulfonate of a base polymer and the following) which sulfonation agents, such as a sulfuric anhydride, combined with the base polymer generates.

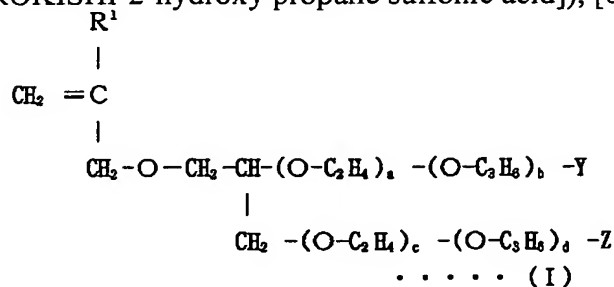
[0022] By becoming the single bond which carried out ring breakage of the double bond, and the sulfonic group combined when the polymer which has (b) sulfonic-acid (salt) radical of this invention (\*\*) made water or a basic compound act on this intermediate field, remained, a double bond is obtained, when a hydrogen atom permutes by the sulfonic group.

[0023] As this basic compound, alkali-metal hydroxide; sodium methoxide, such as a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, and a lithium hydroxide, A sodium ethoxide, a potassium methoxide, sodium-t-butoxide, Alkali-metal alkoxides, such as potassium-t-butoxide; A sodium carbonate, Carbonates, such as potassium carbonate and a lithium carbonate; Methyl lithium, an ethyl lithium, n-butyl lithium, sec-butyl lithium, an amyl lithium, propyl sodium, Methyl magnesium chloride, an ethyl magnesium star's picture, propyl magnesium iodide, Organometallic compounds, such as diethyl magnesium, diethylzinc, triethylaluminum, and triisobutylaluminum; Aqueous ammonia, Amines, such as a trimethylamine, triethylamine, tripropylamine, tributylamine, a pyridine, an aniline, and a piperazine; metallic compounds, such as sodium, a lithium, a potassium, calcium, and zinc, can be mentioned. Using these basic compounds by the one-sort independent can also use two or more sorts together. In these basic compounds, an alkali-metal hydroxide and aqueous ammonia are desirable, and especially a sodium hydroxide and a lithium hydroxide are desirable.

[0024] the sulfonation agent which used the amount of the basic compound used -- if two mols or less are 1.3 mols or less preferably and it exceeds two mols to one mol, unreacted basic compounds increase in number, and the purity of a product falls and is not desirable. In the case of the reaction of this intermediate field and a basic compound, the above-mentioned basic compound can also be used in the form of a water solution, or it can also be used for a basic compound to an inactive organic solvent, dissolving. Aromatic hydrocarbon compounds, such as benzene besides the organic solvent of the above-mentioned various kinds as this organic solvent, toluene, and a xylene; alcohols, such as a methanol, ethanol, propanol, isopropanol, and ethylene glycol, etc. are mentioned. Two or more sorts can use these solvents suitably, mixing.

[0025] When using a basic compound as a water solution or an organic solvent solution, basic compound concentration is usually about 10 - 50 % of the weight preferably one to 70% of the weight. moreover, this reaction temperature -- usually -30-+150 degrees C, preferably, it is carried out at +50-+100 degrees C still more preferably, and either under ordinary pressure, reduced pressure, or pressurization can be carried out 0-+120 degrees C. Furthermore, this reaction time is usually 0.5 - 5 hours preferably for 0.1 to 24 hours.

[0026] Moreover, the polymer which has (b) sulfonic-acid (salt) radical which is one of the constituents of the cleaning agent for semi-conductor components of this invention (\*\*) is obtained even if it carries out the polymerization (\*\*) of the monomer which has a sulfonic-acid (salt) radical. As a monomer which has a sulfonic-acid (salt) radical, they are an isoprene sulfonic acid, an acrylamide (meta)-isobutane sulfonic acid, a styrene sulfonic acid, a metallyl sulfonic acid, a vinyl sulfonic acid, an allyl compound sulfonic acid, an iso amylene sulfonic acid, and the following general formula (I), for example. The partial saturation (meta) allyl compound ether system monomer (for example, [a 3-ant ROKISHI-2-hydroxy propane sulfonic acid and a 3-meta-ant ROKISHI-2-hydroxy propane sulfonic acid]), [0027] which are expressed



[0028] The integer of that a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-8, and a-d of R1 are the same or a difference, 0, or 1-100 was shown among [type (however, a+b+c+d=0-100), the unit (OC two H4) and the unit (OC three H6) are combined in order of arbitration, Y and Z are a sulfonic group or a hydroxyl group, and at least one side of Y and Z is a sulfonic group. ] Sulfoethyl



(meta) acrylate, the conjugated diene sulfonic acid expressed with the following general formula (II) (for example, 2-methyl-1,3-butadiene-1-sulfonic acid)

[0029]



[0030] (R2 -R7 is a hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-8, the aryl group of carbon numbers 6-20, or -SO3 X among a formula.) X is a hydrogen atom, a metal atom, ammonium, or an amino group here. R2 -R7 The acrylamide (meta)-isobutane sulfonic acid whose at least one is -SO3 X, 2-hydroxy-3-acrylamide propane sulfonic acids, these salts, etc. are mentioned. Preferably, they are an isoprene sulfonic acid, acrylamide (meta)-isobutane sulfonic acids, and these salts. They are an isoprene sulfonic acid, acrylamide (meta)-isobutane sulfonic acids, and these salts especially preferably. Using it by the one-sort independent can also be mixed and used for these sulfonic-acid (salt) radical content monomers for two or more sorts.

[0031] What has a method [ be / the same as that of the approach of manufacturing the above-mentioned (a) component / it ] of manufacturing a polymer is mentioned from the monomer which has the sulfonic-acid (salt) radical (above-mentioned [ b ]) (\*\*). Moreover, as for the polymer which has (b) sulfonic-acid (salt) radical (\*\*), it is desirable that it is water solubility in order to consider as the cleaning agent for semi-conductor components, and the thing same as a class of cation kind for making it water solubility as the thing to the above-mentioned (a) component is mentioned. The amount of the above-mentioned (b) component used is 10 % of the weight still more preferably 5% of the weight or more preferably to the whole (a) - (c) component. A scratch becomes easy to do and is not desirable when metal (ion) removal ability may fall when it uses as a cleaning agent that it is less than 5 % of the weight, and it is used as an abrasives constituent.

[0032] Moreover, the polymer which has (c) phosphonic acid (salt) radical which is one of the constituents of the cleaning agent for semi-conductor components of this invention (\*\*) carries out the polymerization (\*\*) of vinyl phosphonic acid and its salt, and is obtained. Here, vinyl phosphonic acid (salt) can use together one sort or two sorts or more. What has a method [ be / the same as that of the approach of manufacturing the above-mentioned (a) component / it ] of manufacturing a polymer from the above-mentioned (c) phosphonic acid (salt) (\*\*) is mentioned. Moreover, as for the polymer which has (c) phosphonic acid (salt) radical (\*\*), it is desirable that it is water solubility in order to consider as the cleaning agent for semi-conductor components, and the thing same as a class of cation kind for making it water solubility as the thing to the above-mentioned (a) component is mentioned.

[0033] The amount of the above-mentioned (c) component used is 10 - 30 % of the weight still more preferably five to 50% of the weight preferably to the whole (a) - (c) component. A polish rate falls and is not desirable when metal (ion) removal ability may fall when it uses as a cleaning agent that it is less than 5 % of the weight, and it is used as an abrasives constituent. On the other hand, even if it adds exceeding 50 % of the weight, the effectiveness of balancing it is not acquired and it is not economical.

[0034] As a (a) - (c) component of this invention, they are a carboxylic-acid system polymer (salt) / sulfonic-acid system polymer (salt) / phosphonic acid system polymer (salt), a carboxylic-acid system polymer (salt) / sulfonic-acid system polymer (salt), and a sulfonic-acid system polymer (salt) / phosphonic acid system polymer (salt) preferably.

[0035] As for the cleaning agent for semi-conductor components of this invention, it is desirable that the concentration of the whole (a) - (c) component uses it 0.1 to 20% of the weight into water and/or a hydrophilic organic solvent (henceforth a "solvent"), dissolving so that it may become 1.0 - 10 % of the weight preferably especially. The effectiveness that it balances concentration when a cleaning effect is not fully demonstrated but concentration makes it high concentration on the other hand at less than 0.1 % of the weight exceeding 20 % of the weight cannot be expected, and it is not efficient.

[0036] As water, distilled water, deionized water, tap water, industrial water, etc. can choose suitably among the above-mentioned solvents. Moreover, alcohol, the ether, a ketone, etc. are mentioned as other solvents. Especially, the thing which uses water as a principal component, especially water are desirable. As an example of alcohols, among the above-mentioned hydrophilic organic solvents A methanol, ethanol, n-propyl alcohol, i-propyl alcohol, n-butyl alcohol, sec-butyl alcohol, t-butyl alcohol, n-hexyl alcohol, n-octyl alcohol, ethylene glycol, A diethylene glycol, triethylene glycol, ethylene glycol monobutyl ether, Ethylene glycol monoethyl ether acetate, diethylene glycol monoethyl ether, propylene glycol monomethyl ether, propylene monomethyl ether acetate, diacetone alcohol, etc. can be mentioned. Moreover, as an example of ether, an acetone, a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, diisobutyl ketone, etc. are mentioned considering a tetrahydrofuran, dioxane, etc. as an example of ketones. these hydrophilic organic solvents are one-sort independent -- it is -- two or more sorts can be used together.

[0037] It is desirable to blend a phosphonic acid compound with the cleaning agent for semi-conductor components of this invention further. A phosphonic acid compound Phosphonic acid, amino trimethylene phosphonic acid, The 1-hydroxy ethylidene -1, 1-diphosphonic acid, ethyl phosphonic acid, Isopropyl phosphonic acid, butyl phosphonic acid, methylene diphosphonic acid, 1-hydroxy ethylidene-1-diphosphonic acid, 1, and 1-aminoethane diphosphonic acid, 1 and 1-hydroxy propane diphosphonic acid, 1, and 1-amino butane diphosphonic acid, Ethylenediamine tetramethyl phosphonic acid, hexamethylenediamine tetramethyl phosphonic acid, Diethylenetriamine-pentamethyl phosphonic acid, 2-phosphono acetic acid, 2-phosphono propionic acid, 2-phosphono Succin acid, 2-phosphono butane - 1, 2, 4, - tricarboxylic acid, and these salts are mentioned. Preferably, they are phosphonic acid, amino trimethylene phosphonic acid, the 1-hydroxy ethylidene -1, 1-diphosphonic acid, and 2-phosphono butane. - They are 1, 2, 4, - tricarboxylic acid, and its salt. A phosphonic acid compound is a low molecular weight compound from which the polymer which has the above-mentioned phosphonic acid (salt) radical (\*\*) differs. In addition, a phosphonic acid compound can use together one sort or two sorts or more.

[0038] When metal (ion) removal ability falls when it uses preferably that it is less than [ .0.1 % of the weight ] which is 1 - 50 % of the weight as a cleaning agent still more preferably 0.1 to 100% of the weight to the amount of the whole (a) - (c) component, and it is used as an abrasives constituent, sufficient polish rate of the amount of the above-mentioned phosphonic acid compound used obtains and is not desirable. On the other hand, even if it adds exceeding 100 % of the weight, the effectiveness of balancing it is not acquired.

[0039] Into the cleaning agent for semi-conductor components of this invention, the other water-soluble (\*\*) polymers (salt) other than the polymer (\*\*) of the - (c) component (above-mentioned [ a ]) can also be blended. What is obtained by carrying out the polymerization (\*\*) of at least one sort chosen from the group of the monomer containing nitrogen atoms, such as a monomer which has the frame which originates in the monomer, ethyleneoxide, or propylene oxide which has a hydroxyl group as other water-soluble (\*\*) polymers (salt), an amine, and an amide, and other monomers is mentioned.

[0040] As a monomer which has a hydroxyl group, for example Vinyl alcohol, allyl alcohol, Unsaturated alcohol, such as methylvinyl alcohol, ethyl vinyl alcohol, and a vinyl glycolic acid Hydroxymethyl (meta) acrylate, hydroxyethyl (meta) acrylate, Hydroxypropyl (meta) acrylate, polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, Polypropylene-glycol monochrome (meta) acrylate, glycerol monochrome (meta) acrylate, GURISERORUJI (meta) acrylate, polytetramethylene glycol monochrome (meta) acrylate, Polytetramethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, butanediol monochrome (meta) acrylate, Hydroxyl-group content (meta) acrylic ester, such as hexandiol monochrome (meta) acrylate, pentaerythritol monochrome (meta) acrylate, and hydroxy phenoxy ethyl (meta) acrylate, is mentioned. It is hydroxyethyl (meta) acrylate preferably.

[0041] As a monomer which has a frame originating in ethyleneoxide or propylene oxide, they are polyoxyethylene mono-methacrylate (2-20 mol addition product of alkylene oxide), and the compound which has the structure expressed with the following general formula (III),



. . . . . (III)

(As for R8, a hydrogen atom or a methyl group, and R9 are the aliphatic series radicals or aromatic series radicals of carbon numbers 1-18 among a formula, and A is a methylene group, a propylene radical, and a tetramethylen radical) etc. -- it is mentioned. It is polyoxyethylene mono-methacrylate (five mol addition product of ethyleneoxides) preferably.

[0042] As a monomer containing a nitrogen atom, for example Acrylamide (meta), N-methyl (meta) acrylamide, N-ethyl (meta) acrylamide, N-n-propyl (meta) acrylamide, N-isopropyl (meta) acrylamide, N-dimethyl (meta) acrylamide, N-diethyl (meta) acrylamide, N-G n-dipropyl (meta) acrylamide, N-methyl-N-ethyl (meta) acrylamide, N-vinyl formamide, 2-vinylpyridine, 4-vinylpyridine, N-vinyl pyrrolidone, etc. are mentioned. Preferably, they are acrylamide (meta), dimethyl (meta) acrylamide, and vinylpyridine.

[0043] As other monomers, vinylcyanide compounds, such as aliphatic series conjugated dienes, such as aromatic series vinyl compounds, such as styrene, alpha methyl styrene, vinyltoluene, and p-methyl styrene, a butadiene, an isoprene, 2-Krol-1,3-butadiene, and 1-Krol-1,3-butadiene, and acrylonitrile (meta), phosphoric-acid compounds other than phosphonic acid, etc. are mentioned. the above-mentioned monomer -- one sort -- or two or more sorts can be used.

[0044] What has a method [ be / the same as that of the approach of manufacturing the above-mentioned (a) component / it ] of manufacturing the above and other water-soluble (\*\*) polymers (salt) is mentioned. Moreover, as for other water-soluble (\*\*) polymers (salt), it is desirable that it is water solubility in order to consider as the cleaning agent for semi-conductor components, and the thing same as a class of cation kind for making it water solubility as the thing to the above-mentioned (a) component is mentioned. The amount of the water-soluble (\*\*) polymer (salt) of others which are contained in the cleaning agent for semi-conductor components of this invention is 20 or less % of the weight still more preferably 30 or less % of the weight preferably to the amount of the whole (a) - (c) component. It is [ a fall of a washing polish rate, an increment in a scratch, etc. ] and is not desirable, when it exceeded 30 % of the weight, and the removal ability of a metal (ion) and an inorganic particle falls when it is used as a cleaning agent and it is used as an abrasives constituent.

[0045] In addition, it is also possible to use together other well-known cleaning agent components to the cleaning agent for semi-conductor components of this invention. As other cleaning agent components, for example Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), A transformer -1, 2-cyclohexanediaminetetraacetic acid (CyDTA), Nitrilotriacetic acid (NTA), diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA), Others [ carboxylic acids /, such as compounds, such as an N-(2-hydroxyethyl) ethylenediamine-N, N', and N'-Tori acetic acid (EDTA-OH), and a salt of those, / poly amino ], Oxalic acid, a citric acid, a gluconic acid, a succinic acid, a tartaric acid, a fumaric acid, a malic acid, Inorganic acids, such as organic acids, such as a pyrophosphoric acid, a lactic acid, and a benzoic acid, hydrogen fluoride, a hydrogen peroxide, carbonic acid, a hydrochloric acid, perchloric acid, a nitric acid, a sulfuric acid, a sulfurous acid, persulfuric acid, a phosphoric acid, phosphorous acid, and hypophosphorous acid, and the organic acid which has these as functional groups are mentioned. Generally, as for these compounds, it is desirable to use it in the form of salts, such as a salt with alkaline earth metal, such as alkali metal, such as a proton type which is used in the form of a free acid or a salt, and does not have a bad influence on semi-conductor manufacture at a property, ammonium salt, an amine salt, and a lithium, sodium, a potassium, magnesium, and calcium, zinc, aluminum, nickel, iron, etc. Especially, salts, such as ammonia, an amine, and a potassium, are still more desirable, and are salts with ammonia and a potassium most preferably. These compounds can also be used by the one-sort independent, and can also use two or more sorts. Moreover, the amount of these compounds used is usually below 5 time weight to the amount of the whole (a) - (c) component of this invention, although there is especially no limit. Moreover, in order to raise a cleaning effect, functional water, such as various alkali solutions, ozone water, and oxidation reduction water, may be used together.

[0046] Although the cleaning agent for semi-conductor components of this invention is used in order to mainly remove the metal impurity based on the polish particle which remained on the components for semi-conductors after CMP, as operation, there is especially no limit and it can adopt a well-known approach. Moreover, before washing using the cleaning agent of this invention, it is also

possible to gather the removal effectiveness of a metal impurity further to behind by enforcing the well-known washing approaches, such as use of a well-known cleaning agent or soak cleaning, paddle washing, spray washing, brush washing, and ultrasonic cleaning. Although there is especially no limit in PH of the cleaning agent of this invention, it can be used by 1-12 and is usually 3-9 preferably [ it is desirable and ] to 2-10, and a pan. If out of range, washing capacity declines, or there is this case where the corrosion of a metal part arises, and it is not desirable. PH can be adjusted by adding choosing the class of counter ion kind suitably or an acid, and a base. For example,  $H^+$  used for a counter ion PH can be adjusted by changing the rate of alkali components, such as ammonia ion ( $NH_3^+$ ). Moreover, service temperature is usually 5-50 degrees C.

[0047] There are few loads to an environment, and since the cleaning agent for semi-conductor components of this invention has a cleaning effect to impurities, such as Fe, Mn, aluminum, Ce, Cu, W, Ti, etc. based on CMP polish abrasive grains, such as a silica, an alumina, etc. which remained on semi-conductor components after chemical mechanical polishing, the metal impurity contained in CMP, or metal wiring, it is useful to washing of semi-conductor components, such as a semi-conductor substrate, an interlayer insulation film, and metal wiring.

[0048] Moreover, the semi-conductor components cleaning agent of this invention can be used also as a polish assistant in the constituent for polish used for grinding front faces, such as semi-conductor components, such as a semi-conductor substrate, record-medium components, and components for optics. As the above-mentioned abrasives, what is usually used as a polish abrasive grain can be used suitably. As a polish particle size, for example, a diamond particle, an alumina particle, a silicon carbide (SiC) particle, a magnesium oxide particle, a cerium oxide particle, a zirconium dioxide particle, a chromia ( $Cr_2O_3$ ) particle, a fumed silica particle, a colloidal silica particle, etc. are mentioned. As objects for polish, such as a semi-conductor substrate, a substrate for record media, and components for optics, especially, an alumina particle, a SiC particle, a cerium oxide particle, a zirconium dioxide particle, a fumed silica particle, a colloidal silica particle, etc. are mentioned, and they are an alumina particle, a fumed silica particle, and a colloidal silica particle preferably. Also in an alumina particle, a gamma-alumina particle, a delta alumina particle, a theta alumina particle, an eta alumina particle, and an amorphism alumina particle are desirable. These may be independent one sort or may be used combining two or more sorts.

[0049] Generally, a big particle is crushed to a polish abrasive grain, and there are a thing of the crushing type obtained by classifying in a desired grain size and a spherical type thing which it makes generate from the colloidal solution in it. As a crushing type, by the wet slurry method, pulverizing equipments (ball mill etc.) grind and the thing which depends a big and rough particle on a jet stream by gravitational settling, the thing obtained by carrying out centrifugal separation, and the dry type method and which is obtained by carrying out grinding classification is mentioned, for example. When the same particle size compares, compared with a spherical type thing, a crushing type thing has a large specific surface area, and its polish rate is also large. Although it can be used by both of the types as abrasives of this invention when grinding an interlayer insulation film and a metal membrane, it is a crushing type thing preferably.

[0050] 0.001-10.0 micrometers of 0.01-5.0 micrometers of mean particle diameter of a polish abrasive grain are 0.02-3.0 micrometers especially preferably still more preferably preferably. A polish rate falls remarkably that it is less than 0.001 micrometers, and on the other hand, if it exceeds 10.0 micrometers, it will become difficult to maintain the surface smoothness of the front face of a ground object. Moreover, it can also be used combining the abrasives of size particle size. In addition, the above-mentioned mean particle diameter measures the particle size obtained by for example, SEM observation and TEM observation, and is obtained.

[0051] the degree of hardness of a polish abrasive grain -- Knoop hardness (JIS Z2251) -- desirable - 600-10,000 -- further -- desirable -- 1,000-5,000 -- it is 1,500-3,000 especially preferably. Sufficient polish rate cannot be obtained as Knoop hardness is less than 600, but productivity falls, on the other hand, if 10,000 is exceeded, the surface smoothness of the front face of a ground object will fall, and quality will deteriorate. Moreover, the specific surface area of the above-mentioned polish abrasive grain is 3-4 to 2-5, and a pan preferably [ it is desirable, and 0.1-50m<sup>2</sup> / g, and specific gravity are desirable, and ]. It is desirable in respect of the dispersibility at the time of being handling nature and polish as specific gravity is this within the limits, and recovery reusability.

[0052] The above-mentioned abrasives are used as slurry-like a constituent for polish with a polish assistant. Although the blending ratio of coal of the abrasives in the constituent for polish can be suitably chosen according to the quality required of the viscosity and the ground object of the constituent for polish, it is 1 - 30 % of the weight especially preferably 0.1 to 35% of the weight still more preferably 0.01 to 40% of the weight preferably. If a target polish [ be / it / less than 0.01 % of the weight ] property is not acquired but it, on the other hand, exceeds 40 % of the weight, since the viscosity of a constituent will become high too much, it is not desirable.

[0053] The following reason can be considered as a reason the polish effectiveness goes up and the surface smoothness on the front face of polish goes up, by including the polish assistant which the constituent for polish of this invention becomes from the semi-conductor components cleaning agent of this invention. That is, when a polish assistant sticks to the polish waste generated by polish, the cohesive force committed between polish waste declines, polish waste distributes to homogeneity in the constituent for polish, and is quickly removed from the front face of a ground object, and an always new field exposes the front face of a ground object. Moreover, when a polish assistant sticks to abrasives, the condition of having decentralized to homogeneity and having been caught by the scouring pad front face is maintained, the amount of abrasives used for polish increases, the load concerning each abrasives falls, and abrasives act on a ground object front face at homogeneity. Furthermore, the polish assistant which consists of a semi-conductor components cleaning agent of this invention is extremely stable, and since it can perform polish processing also in high pressurization conditions, the rise of a polish rate is possible for it.

[0054] The polish assistant of this invention consists of a semi-conductor components cleaning agent containing at least two sorts of polymers (\*\*). The polymers which have the polymer which has (a) carboxylic-acid (salt) radical (\*\*), the polymer which has (b) sulfonic-acid (salt) radical (\*\*), and (c) phosphonic acid (salt) radical (\*\*). The amount of the polish assistant used of this invention is 0.01 - 5 % of the weight still more preferably 0.001 to 10% of the weight preferably in the constituent for polish. If sufficient polish property may not be acquired as it is less than 0.001 % of the weight, and it, on the other hand, exceeds 10 % of the weight, improvement in the addition effectiveness is not found and it is not effective.

[0055] the relation of the loadings of the abrasives and the polish assistant in this invention -- the ratio of concentration [concentration (% of the weight) of the concentration (% of the weight) / polish assistant of abrasives] of the abrasives in the constituent for polish, and a polish assistant -- desirable -- 0.1/40 / 0.01 -- further -- desirable -- 1/30 / 0.1 -- it blends so that it may be especially set to 5 / 10 - 25/1 preferably. [ 20-30 ] [ 30-40 ] The fall of the polish effectiveness arises that it is less than 0.1/30, and on the other hand, if 40/0.01 is exceeded, the effectiveness which blended the polish assistant will not fully be discovered.

[0056] The solvents blended with the constituent for polish of this invention are the above-mentioned water and/or a hydrophilic organic solvent. Usually, it mixes with a solvent and a polish abrasive grain, and let the polish assistant which consists of the above-mentioned cleaning agent for semi-conductor components be slurry-like the constituent for polish. The same thing as what was mentioned as a solvent which dissolves and uses the above-mentioned cleaning agent for semi-conductor components as the above-mentioned solvent is mentioned. a solvent is one-sort independent -- it is -- two or more sorts can be used together. The solid content concentration in the constituent for polish of this invention is 10 - 30 % of the weight especially preferably five to 40% of the weight still more preferably one to 60% of the weight preferably. If sufficient polish property may not be acquired as solid content concentration is less than 1 % of the weight, and it, on the other hand, exceeds 60 % of the weight, improvement in the addition effectiveness is not found and it is not effective.

[0057] although there is especially no limit in PH of the constituent for polish of this invention -- usually -- 1-13 -- desirable -- 2-12 -- it can be used by 3-11 still more preferably. If out of range, a polish assistant becomes unstable, polish capacity declines, or there is this case where the corrosion of a metal part arises, and it is not desirable. Accommodation of PH can be performed like accommodation of PH of the above-mentioned cleaning agent. Well-known additives other than the above-mentioned polish assistant, such as various thickeners, a dispersant, and a rust-proofer, can be added to the constituent for polish of this invention. These additives are preferably contained zero to

3% of the weight in the polish assistant of this invention.

[0058] The constituent for polish of this invention is used mainly for polish of the components for semi-conductors, record-medium components, and the components for optics. Brittle materials, such as ceramics, such as metals, such as a metal membrane by which the tungsten used in a semi-conductor manufacture process, copper, aluminum, etc. were wired as the quality of the material of the object ground [ these ], for example, and an aluminium alloy by which nickel-P plating was carried out, silicon, a vitrified carbon material, glass, aluminum 2O<sub>3</sub>, and TiC, are mentioned. As the above-mentioned vitrified carbon material, the thing used as the structure which graphite distributed etc. is mentioned into the matrix of amorphous carbon, for example.

[0059] As a configuration of the object ground [ these ], the thing of various configurations, such as the shape of the shape of the shape of the shape of the shape of a disk and a plate and slab and prism and a lens, is mentioned, for example. Rough polish (wrapping) of the above-mentioned ground object is carried out to polish which uses the constituent for polish of this invention, and 0.01-1 micrometer of things preferably made into 0.05-0.5-micrometer surface roughness is usually used for it. In addition, the surface roughness in this invention is center line average granularity Ra, and is measured using Tari 0 step made from rank Taylor HOBUSON.

[0060] As operation of the constituent for polish of this invention, there is especially no limit and it can adopt a well-known approach. For example, SPEED A double-sided grinder made from FAM 9B mold can perform polish processing. the processing pressure force -- usually -- 10 - 2,000 gf/cm<sup>2</sup> -- 5-70 degrees C of working temperature of 50 - 500 gf/cm<sup>2</sup> and floor to floor time are usually 5-50 degrees C preferably for 1 to 100 minutes for 0.5 to 150 minutes. since [ moreover, ] the degree of hardness (based on JIS K6301) of a scouring pad can raise surface surface smoothness so that it is hard -- usually -- 86-99 -- it is 88-95 preferably. As an ingredient of a scouring pad, resin complex, such as resin, such as foaming polyurethane, a polyester nonwoven fabric, and complex of polyurethane, etc. is mentioned, for example. Furthermore, 10 - 60rpm and the constituent flow rate for polish of a lower lapping plate rotational frequency are usually parts for 10-200ml/preferably by 3-300ml/five to 100 rpm.

[0061] The constituent for polish of this invention fits chemical mechanical polishing (CMP), such as semi-conductor components, such as a semi-conductor substrate and an interlayer insulation film, and record-medium components which consist of a brittle material like a glassy carbon substrate, a glass substrate, and a ceramic substrate, components for optics, and makes the front face of a ground object flat, and can make a polish rate high. In addition, in this invention, with a "substrate", it is not restricted to the thing of a configuration which has the flat-surface section, but the thing of a configuration which has the curved-surface section is also included.

[0062]

[Example] Although an example is given and this invention is explained still more concretely hereafter, this invention is not limited to the following examples. In addition, % in an example and especially the section are weight criteria unless it refuses. Moreover, various kinds of measurement in an example is the followings, and was made and carried out.

[0063] Weight-average-molecular-weight weight average molecular weight (Mw) converts the result judged with gel permeation chromatography (GPC) using the calibration curve which created sodium polystyrene sulfonate as a correlation sample. Here, the Measuring condition of GPC is as follows.

Column; \*\*G3000PWXL [the TOSOH CORP. make]

Column; \*\*GMPWXL [TOSOH CORP. make]

Column; \*\*GMPWXL [TOSOH CORP. make]

A sample is introduced into a serial for a column in order of [ side / bond and column \*\* ] \*\* - \*\*. Detector;] by differential refractometer RI-8021[TOSOH CORP.

Eluate; water / acetonitrile / sodium-sulfate =2,100/900/15 (weight ratio)

rate-of-flow; -- a part for 1.0ml/-- temperature; -- 40-degree-C sample concentration; -- 0.2% sample

injection rate;400microl [0064] The double-sided grinder performed polish processing for the wafer substrate with a copper film with a diameter of 2.5 inches which set surface roughness to 0.1 micrometers by polish rough polish using the constituent for polish. In addition, the surface roughness (center line average granularity Ra) of a ground object was measured using Tari 0 step made from rank Taylor HOBUSON. The processing conditions are as follows.



Double-sided grinder: Degree-of-hardness:90 of lap master company make and a form LGP-510 processing-pressure force:150 gf/cm<sup>2</sup> floor-to-floor-time:2 minute working temperature:25 degree-C scouring pad (based on JIS K6301)

number of lower lapping plate rotations: -- constituent flow rate for 50rpm polish: -- a part [0065] for 50ml/ The wafer substrate with a polish rate copper film was ground on the above and these conditions, and the polish rate (a part for micrometer/) was found by the bottom type (IV).

Polish rate (a part for micrometer/) = [the thickness (micrometer) of the copper film after thickness (micrometer)-polish of the copper film before polish] / polish time amount (minute) ..... (IV)

In addition, the thickness (micrometer) of a copper film measured sheet resistance by direct-current 4 probe with the resistivity measurement machine (NPS company make, form sigma-5), and computed it by the bottom type (V) from this sheet resistance and copper resistivity.

Thickness (micrometer) = [resistivity (ohm/cm) of sheet resistance (ohm/cm<sup>2</sup>) x copper] x10<sup>4</sup> of a copper film ..... (V)

[0066] The number optical microscope of scratches was used, six front faces of the substrate ground by one 50 times the scale factor of this were observed every 60 degrees, and the number of scratches was measured. The depth of a scratch was measured by Zygo made from Zygo. The valuation basis is as follows.

O : a scratch with a depth of 0.05 micrometers or more is less than 0.5 to one visual field.

\*\* : A scratch with a depth of 0.05 micrometers or more is 0.5-1 to one visual field.

x : A scratch with a depth of 0.05 micrometers or more exceeds one within one visual field.

[0067] 500g of acrylic-acid water solutions of 120% concentration of examples of reference and the thing which dissolved 14g of hydrogen peroxide solution 35% were equally dropped over 10 hours into the container of 2l. of content volume which prepared 1,000g of water, agitating under reflux.

After dropping termination, after maintaining under 2-hour reflux, the aqueous ammonia solution neutralized, the counter ion was made into (NH<sub>3</sub><sup>+</sup>), and the ammonium salt (A) of an acrylic-acid polymer was obtained. The weight average molecular weight of a polymer (salt) was 20,000.

[0068] In the example 1 of example of reference 2 reference, except having changed 500g of acrylic-acid water solutions of concentration into 500g of acrylamide-isobutane sulfonic-acid water solutions of 20% concentration 20%, it carried out like the example 1 of reference, and the ammonium salt (B) of an acrylamide-isobutane sulfonic-acid polymer was obtained. The weight average molecular weight of a polymer (salt) was 18,000.

[0069] In the example 1 of example of reference 3 reference, 500g of acrylic-acid water solutions of concentration was changed into 500g of itaconic-acid water solutions of concentration 20% 20%, except having made the counter ion into (H<sup>+</sup>), it carried out like the example 1 of reference, and the itaconic-acid polymer (C) was obtained. The weight average molecular weight of a polymer was 3,000.

[0070] In the example 1 of example of reference 4 reference, 500g of acrylic water solutions of concentration was changed into 500g of styrene sulfonic-acid water solutions of concentration 20% 20%, except having made the counter ion into (H<sup>+</sup>), it carried out like the example 1 of reference, and the styrene sulfonic-acid polymer (D) was obtained. The weight average molecular weight of a polymer was 14,000.

[0071] In the example 1 of example of reference 5 reference, 500g of acrylic-acid water solutions of concentration was changed into 500g of vinyl phosphonic acid water solutions of concentration 20% 20%, except having made the counter ion into (H<sup>+</sup>), it carried out like the example 1 of reference, and the vinyl phosphonic acid polymer (E) was obtained. The weight average molecular weight of a polymer was 3,000.

[0072] Styrene / 100g of isoprene (20 / 80 mole ratios) random copolymers were taught to the container of 3l. of example of reference 6 content volume, and it dissolved in it at 1l. of dioxanes. After the dissolution, the sulfuric anhydride / dioxane complex (85g/500g) was dropped in the container, keeping an internal temperature at 25 degrees C, and was stirred at 25 degrees C after dropping for 1 hour. Then, water and ammonia were added, the counter ion was made into (NH<sub>3</sub><sup>+</sup>), the solvent etc. was removed, and the ammonium salt (F) of the sulfonation object of styrene / isoprene (20 / 80 mole ratios) random copolymer was obtained. The weight average molecular weight of a copolymer (salt) was 20,000.

[0073] Example 1-7SiO<sub>2</sub> About a silicon wafer with the film, they are 3%KOH water solution, 3% Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> water solution, and 3%CuSO<sub>4</sub>. It was immersed in the water solution for 3 minutes one by one, it rinsed lightly, and contamination processing was performed. This polluted SiO<sub>2</sub> The concentration of Cu, Fe, and K on the front face of a wafer was measured for the silicon wafer with the film using the total reflection fluorescence-X-rays equipment made from Technos (device name; TREX-610T). The surface concentration of Cu was [ the surface concentration of 15,000x10<sup>10</sup> (an atom / cm<sup>2</sup>) and K of the surface concentration of 100x10<sup>10</sup> (an atom / cm<sup>2</sup>) and Fe ] 90x10<sup>10</sup> (an atom / cm<sup>2</sup>). Next, the water solution which contains the phosphonic acid compound shown in concentration and Table 1 a total of 2% by concentration 0.2% was prepared as a penetrant remover at a rate (ratio) which shows the polymer (salt) (A-F) of the examples 1-6 of reference in Table 1. In addition, the concentration shown in Table 1 is the concentration (%) of a penetrant remover. Polluted SiO<sub>2</sub> 40 degrees C of silicon wafers with the film were washed in the penetrant remover for 3 minutes, after rinsing and desiccation, the concentration of Cu, Fe, and K on the front face of a wafer was measured again, and the removal capacity of Cu, Fe, and K was evaluated. A result is shown in Table 1.

[0074] In example of comparison 1 example 1, it carried out similarly except not using a phosphonic acid compound. A result is shown in Table 1.

[0075] In example of comparison 2 example 7, it carried out similarly except not using (a) - (c) component of this invention. A result is shown in Table 1. As shown in Table 1, it turns out that the cleaning agent of this invention excels the example of a comparison in the removal capacity and particle removal capacity of Cu, Fe, and K.

[0076]

[Table 1]

	重合体 (塩)		ホスホン酸化合物 種類	洗浄後の表面濃度 ( $\times 10^{10}$ ) (原子数 / cm <sup>2</sup> )			パー ティ クル 除去 能
	種類	割合		Cu	Fe	K	
実施例 1	A/B	5/5	-	0.8	0.9	0.9	○
実施例 2	C/D/E	4/4/2	-	1	0.8	0.8	○
実施例 3	F/E	8/2	-	1	0.8	0.8	○
実施例 4	A/E	9/1	-	0.8	0.9	0.9	○
実施例 5	B/C	3/7	-	0.9	0.8	0.9	○
実施例 6	A/B	5/5	アミノトリ (メチ レンホスホン酸)	0.8	0.7	0.7	○
実施例 7	A/B	5/5	1-ヒドロキシエチ リデン-1,1- ジホ スホン酸	0.7	0.7	0.7	○
比較例 1	クエン 酸	-	-	10	15	23	×
比較例 2	-	-	1-ヒドロキシエチ リデン-1,1- ジホ スホン酸	12	10	15	×

[0077] By the concentration which shows an alumina abrasive grain [the Sumitomo Chemical Co., Ltd. make and trade name:AKP10-alpha alumina] (the purity of 99.9%, mean particle diameter of 1.0 micrometers, specific surface area of 2.0m<sup>2</sup> / g) in Table 2 as eight to example 14 abrasives Hydrogen peroxide solution of 30% of concentration was used 6.7% to the constituent for polish,



and at a rate (ratio) which shows a phosphonic acid compound in Table 2 the polymer (salt) (A-F) of the examples 1-6 of reference, and if needed, it mixed and stirred so that it might become a total of 1% of concentration, and the constituent for polish was obtained. In addition, the amount shown in Table 2 is the concentration (%) to the constituent for polish which contains water as a solvent. PHs were 4-10. The double-sided grinder performed polish processing using the above-mentioned constituent for polish. The substrate after polish was washed in the penetrant remover, and the polish front face was evaluated. A result is shown in Table 2.

[0078] In example of comparison 3 example 9, it carried out similarly except not using a phosphonic acid compound. A result is shown in Table 2.

[0079] In example of comparison 4 example 11, it carried out similarly except not using a polymer (\*\*)(salt). A result is shown in Table 2. As shown in Table 2, when the constituent for polish of this invention is used, the number of scratches of a ground object is low, and a polish rate can be made high, with surface smoothness maintained.

[0080]

[Table 2]

		研磨材	重合体（塩）		ホスホン酸化合物		研磨速度	スクラッチ数
		—	—		—		$\times 10^{-3}$	—
		量（％）	種類	割合	種類	量（％）	( $\mu\text{m}/\text{分}$ )	—
		—	—	—	—	—	—	—
	8	20	A/B	5/5	-	-	40	○
	9	20	C/D/E	4/4/2	-	-	41	○
	10	20	F/E	9/1	-	-	41	○
実	11	20	A/E	8/2	-	-	40	○
施	12	15	B/C	5/5	-	-	41	○
例	13	20	A/B	5/5	アミノトリ（メチレンホスホン酸）	0.1	45	○
	14	20	A/B	5/5	1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸	0.1	45	○
—	—	—	—	—	—	—	—	—
比	3	20	-	-	-	-	15	×
較	4	20	-	-	1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸	0.1	30	×
例								

[0081] In the above-mentioned example, when ground using the constituent for polish of this invention, the surface roughness of a ground object was low, and was able to make the polish rate high. Moreover, the constituent for polish of this invention had stable distribution of abrasives, was rich in the fluidity, and excellent in handling nature. Furthermore, there was little blinding of a scouring pad and it was able to stop cleaning of a scouring pad, and exchange frequency low.

[0082]

[Effect of the Invention] If semi-conductor components are washed using the cleaning agent for semi-conductor components of this invention, there are few loads to an environment and the metal impurity which remains on semi-conductor components after chemical mechanical polishing can be removed efficiently. Moreover, the constituent for polish of this invention fits chemical mechanical polishing (CMP), such as semi-conductor components, such as a semi-conductor substrate and an interlayer insulation film, and record-medium components which consist of a brittle material like a glassy carbon substrate, a glass substrate, and a ceramic substrate, components for optics, and the

surface roughness of a ground object is low, and can make a polish rate high.

---

[Translation done.]

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-064685

(43)Date of publication of application : 13.03.2001

(51)Int.Cl.

C11D 7/26  
C09K 3/14  
C11D 7/32  
C11D 7/34  
C11D 7/36  
H01L 21/304  
// C11D 3/14  
C11D 3/37

(21)Application number : 11-286439

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 07.10.1999

(72)Inventor : BESSHO KEIICHI  
HIGAMI MAKOTO  
ONO TOSHIO  
ISHIKAWA KATSUHIRO

(30)Priority

Priority number : 11177463 Priority date : 23.06.1999 Priority country : JP

(54) DETERGENT FOR SEMICONDUCTOR PART, CLEANING OF SEMICONDUCTOR PART, COMPOSITION FOR  
POLISHING AND POLISHING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a detergent having a slight load on environment and high cleaning effects on impurities remaining on a semiconductor part such as a semiconductor substrate after chemomechanical polishing (CMP).

SOLUTION: This detergent for a semiconductor part comprises at least two kinds of (co)polymers of a (co)polymer having carboxylic acid (salt) groups, a (co)polymer having sulfonic acid (salt) groups and a (co)polymer having phosphonic acid (salt) groups and, as necessary, further contains a phosphonic acid compound therein.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.11.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-64685  
(P2001-64685A)

(43) 公開日 平成13年3月13日 (2001.3.13)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターミナル* (参考)
C 1 1 D 7/26		C 1 1 D 7/26	4 H 0 0 3
C 0 9 K 3/14	5 5 0	C 0 9 K 3/14	5 5 0 K
			5 5 0 M
			5 5 0 Z
C 1 1 D 7/32		C 1 1 D 7/32	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 13 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-286439

(22) 出願日 平成11年10月7日 (1999.10.7)

(31) 優先権主張番号 特願平11-177463

(32) 優先日 平成11年6月23日 (1999.6.23)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社  
東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 別所 啓一

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72) 発明者 樋上 誠

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(74) 代理人 100085274

弁理士 白井 重隆

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体部品用洗浄剤、半導体部品の洗浄方法、研磨用組成物、および研磨方法

(57) 【要約】

【課題】 環境への負荷が少なく、かつ、化学的機械研磨 (CMP) 後に、半導体基板などの半導体部品上に残った不純物に対して洗浄効果の高い洗浄剤、および、半導体基板などの半導体部品、記録媒体部品および光学用部品などの表面を研磨するために使用される研磨用組成物を提供すること。

【解決手段】 カルボン酸 (塩) 基を有する (共) 重合体、スルホン酸 (塩) 基を有する (共) 重合体、およびホスホン酸 (塩) 基を有する (共) 重合体、のうち、少なくとも2種の (共) 重合体、さらに必要に応じてこれにホスホン酸化合物を含有する半導体部品用洗浄剤、ならびに、上記半導体部品用洗浄剤からなる研磨助剤を含有する研磨用組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) カルボン酸(塩)基を有する

(共)重合体、

(b) スルホン酸(塩)基を有する(共)重合体、および

(c) ホスホン酸(塩)基を有する(共)重合体、のうち、少なくとも2種の(共)重合体を含有する半導体部品用洗浄剤。

【請求項2】 ホスホン酸化合物をさらに配合してなる請求項1記載の半導体部品用洗浄剤。

【請求項3】 化学的機械研磨前後の半導体部品洗浄に使用する請求項1または2記載の半導体部品用洗浄剤。

【請求項4】 請求項1～3いずれか1項記載の半導体部品用洗浄剤を使用して半導体部品を洗浄することを特徴とする半導体部品の洗浄方法。

【請求項5】 少なくとも研磨材、および請求項1または2記載の半導体部品用洗浄剤からなる研磨助剤を含有することを特徴とする研磨用組成物。

【請求項6】 さらに溶剤を配合してなる請求項5記載の研磨用組成物。

【請求項7】 化学的機械研磨に使用する請求項5または6記載の研磨用組成物。

【請求項8】 請求項5または6記載の研磨用組成物を使用して被研磨物を研磨することを特徴とする研磨方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体用部品用洗浄剤および半導体部品の洗浄方法に関し、特に半導体製造工程において、化学的機械研磨(CMP)の前後の半導体基板などの半導体部品の表面を清浄するために使用される半導体部品用洗浄剤および半導体部品の洗浄方法に関する。また、本発明は、研磨用組成物および研磨方法に関し、特に半導体基板などの半導体部品、記録媒体部品および光学用部品などの表面を研磨するために使用される研磨用組成物および研磨方法に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体デバイス製造プロセスにおける新たな平坦化技術として、化学的機械研磨(CMP)が注目されており、従来のリフロー技術やRIE(反応性イオンエッチング)などのエッチバック技術に比べ工程が短縮でき、しかもパターン依存性を受けにくく、良好な平坦化が実現できるという利点がある。この種のCMPは、例えば、多層でのメタル平坦化あるいは層間絶縁膜の平坦化などに適用されている。従来から、層間絶縁膜の平坦化工程としての化学的機械研磨後の基板洗浄方法として、さまざまな方法が提案されている。最も汎用性の高いものとしては、半導体製造工程でよく使われるRCA洗浄が挙げられる。このRCA洗浄は、アンモニアと過酸化水素水と水の混合液による洗浄工程と、塩酸と

過酸化水素水と水の混合液による洗浄工程からなるものである。

【0003】また、希フッ酸溶液での層間絶縁膜表面のエッチングや、アルカリ系研磨剤を用いる際、酸洗浄を行う方法なども提案されている。化学的機械研磨工程の後処理として現在最も多く使用されているのは、ブラシスクラブ洗浄後、例えば、アンモニア：過酸化水素：水(重量比)が1：1：5のアルカリ性洗浄液によるSC1洗浄を行い、基板表面に研磨工程で付着した粒子の除去を行うというものである。

【0004】さらに、CMP後の基板表面に吸着した金属不純物の洗浄として、クエン酸の水溶液が使用されること、さらには、クエン酸水溶液またはエチレンジアミン四酢酸(EDTA)などがフッ化水素とともに使用されることなどが知られている。また、クエン酸などの有機酸と錯化剤とを含む洗浄液も知られている。しかしながら、上記洗浄液では、化学的機械研磨後に基板上に残った研磨粒子などの金属不純物を問題のないレベルまで除去することが難しいうえ、洗浄効果を出すためには高濃度にする必要があり、廃液処理など環境への負担が大きという問題がある。

【0005】また、従来から、半導体基板、層間絶縁膜などの半導体部品、記録媒体部品および光学用部品などの平坦化工程で採用されている化学的機械研磨(CMP)に使用する研磨用組成物としては、例えば、サブミクロンから数10ミクロンオーダーのダイヤモンド、アルミナ、SiCなどの研磨砥粒を水中に分散させた研磨用組成物などが知られている(特開平1-205973号公報、特開昭62-25187号公報、特開平9-143455号公報など)。しかし、これらの研磨用組成物を使用した場合、研磨砥粒の分散性、研磨により発生する研磨屑の分散除去・再付着防止が不充分であるため、被研磨物表面に、ビット、スクラッチ、オレンジピール、クラックなどの凹凸が生じやすく、研磨速度が上げられず、生産性に劣るものである。また、研磨効果の高い研磨用組成物も知られているが、それらは高価なため、低コスト化には限界がある。

【0006】また、近年、電子機器の発達に従い、磁気ディスク記録装置の記録の高密度化が要求されている。高密度化には、磁気ディスクからの磁気ヘッドの浮上量低減が必要である。浮上量が小さいと、ハードディスク面上に突起が存在した場合、ヘッドクラッシュを招き、ハードディスクや磁気ヘッドを損傷させる恐れがある。また、ヘッドクラッシュに至らない微小突起でも、突起部の磁気特性の乱れにより、情報の読み書きに際し、種々のエラー原因となりやすい。従って、ハードディスク基板の研磨工程では、優れた平滑性を有する研磨面を形成することが重要である。磁気ディスク基板としては、従来のアルミニウム基板のほか、脆性材料であるガラス状炭素基板も使用されており、ガラス状炭素基板、ガラ

ス基板、セラミックス基板などの脆性材料を研磨して、高い研磨速度で、高度の平滑性を有する表面とするのに適した、比較的安価な研磨用組成物は提供されていない。

#### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、環境への負荷が少なく、かつ、化学的機械研磨(CMP)後に、半導体基板などの半導体部品上に残った、シリカ、アルミナなどのCMP研磨砥粒、CMP中に含まれる金属不純物あるいは金属配線などに基づくFe, Mn, Al, Ce, Cu, W, Tiなどの不純物に対して洗浄効果の高い洗浄剤および半導体部品の洗浄方法を提供することにある。また、本発明の目的は、半導体基板、層間絶縁膜などの半導体部品や、記録媒体部品および光学部品などの化学的機械研磨(CMP)に適し、被研磨物の表面を平坦にし、かつ研磨速度を高くできる研磨用組成物および研磨方法を提供することにもある。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、(a)カルボン酸(塩)基を有する(共)重合体、(b)スルホン酸(塩)基を有する(共)重合体、および(c)ホスホン酸(塩)基を有する(共)重合体、のうち、少なくとも2種以上の(共)重合体を含有する半導体部品用洗浄剤に関する。上記半導体部品用洗浄剤は、化学的機械研磨後の半導体部品洗浄に使用することが好ましい。また、本発明は、上記半導体部品用洗浄剤を使用して半導体部品を洗浄することを特徴とする半導体部品の洗浄方法に関する。さらに、本発明は、少なくとも研磨材、および、上記記載の半導体部品用洗浄剤からなる研磨助剤を含有することを特徴とする研磨用組成物に関する。上記研磨用組成物には、さらに溶剤を配合することが好ましい。また、上記研磨用組成物は、化学的機械研磨に使用することが好ましい。さらに、本発明は、上記研磨用組成物を使用して被研磨物を研磨することを特徴とする研磨方法に関する。

#### 【0009】

【発明の実施の形態】本発明の半導体部品用洗浄剤の構成成分の1つである(a)カルボン酸(塩)基を有する(共)重合体は、カルボン酸(塩)基を有する単量体を(共)重合して得られる。ここで、カルボン酸(塩)基を有する単量体としては、カルボン酸基を含み重合可能な二重結合を有する単量体であれば特に限定されないが、例えば、イタコン酸、無水イタコン酸、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、無水フマル酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、グルタコン酸、ビニル酢酸、アリル酢酸、フォスフィノカルボン酸、 $\alpha$ -ハロアクリル酸、 $\beta$ -カルボン酸、またはこれらの塩類、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸オクチルなどの(メタ)アクリル酸アルキルエステル類、などが挙げられ

る。好ましくは、イタコン酸、無水イタコン酸、アクリル酸、メタクリル酸またはこれらの塩類である。これらのカルボン酸(塩)基を含み重合可能な二重結合を有する単量体は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。

【0010】上記カルボン酸(塩)基を有する単量体から、(共)重合体を製造する方法は、例えば、下記のとおりである。すなわち、上記単量体成分を過酸化水素、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウムなどの公知の重合開始剤の存在下、反応温度を、通常、20~200℃、好ましくは40~150℃で、0.1~20時間、好ましくは1~15時間にわたり重合反応させ、(共)重合体を製造することができる。一つの処方として、重合に使用する単量体成分を逐次添加し重合を行うことができる。ここで、逐次重合とは、単位時間あたり一定量で、あるいは添加量を变量させて単量体成分を重合系に所定時間内に投入することである。

【0011】上記重合反応において、反応を円滑に行うため重合溶媒を用いることができ、この重合溶媒としては、水、または水と混合可能な有機溶剤と水との混合物などを用いることができる。この有機溶剤の具体例としては、水と混合可能であれば特に限定されないが、例えば、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、アルコール類などが挙げられる。(a)カルボン酸(塩)基を有する(共)重合体の重量平均分子量は、1,000~50万、好ましくは3,000~30万、さらに好ましくは5,000~30万である。1,000未満では、洗浄効果が充分発揮されない場合があり、一方、50万を超えると、ゲル化などを伴い、取り扱いが困難となる。

【0012】なお、(a)カルボン酸(塩)基を有する(共)重合体は、半導体部品用洗浄剤とするために、水溶性であることが好ましい。水溶性にするためには、カチオン種の対イオンを有する(共)重合体とすればよい。カチオン種は、特に限定されるものでないが、水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニア、アミンなどが好ましい。上記アルカリ金属としては、ナトリウム、カリウムなどを、アルカリ土類金属としてはカルシウム、マグネシウムなどを、アミンとしてはメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ブチルアミン、ジブチルアミン、トリブチルアミンなどのアルキルアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミンなどのポリアミン、モルホリン、ピペリジンなどを例示することができる。好ましくは、水素、カリウム、アンモニア、アルキルアミンである。

【0013】また、これらのカチオン種を有する(共)重合体(塩)を得るためには、好ましいカチオン種を有する単量体を(共)重合してもよいし、酸タイプの単量体を(共)重合したのち、該当するアルカリで中和して

もよい。また、(共)重合体(塩)を種々のイオン交換技法により他種のカチオン種と相互に交換することも可能である。これら、カチオン種は1種単独で用いることも、2種以上併用することも可能である。上記(a)成分の使用量は、(a)～(c)成分全体に対して、好ましくは5重量%以上、さらに好ましくは10重量%以上である。5重量%未満であると、洗浄剤として使用した場合に、金属(イオン)の除去能力が低下する場合があります、研磨材組成物として使用した場合には、研磨速度が低下する場合があります好ましくない。

【0014】本発明の半導体部品用洗浄剤の構成成分の1つである(b)スルホン酸(塩)基を有する(共)重合体は、ジエン構造あるいは芳香族構造を含むベースポリマー(前駆体)の芳香族環または残存二重結合の一部もしくは全部をスルホン化したり、ジエン構造を一部もしくは全部水添したのちスルホン化することで得られる。その場合、公知の水添触媒が使用可能で、例えば特開平5-222115号公報に記載されているような水添触媒、水添方法が挙げられる。ベースポリマーを水添後、後述する方法でスルホン化することもできるが、上記ベースポリマーをスルホン化したのち、水添してもなら問題ない。

【0015】本発明に使用されるベースポリマーは、ランダム型でもAB型あるいはABA型などのブロック型の共重合体でも特に制限なく使用できる。ベースポリマーとして、ブロック型の共重合体を使用すると、ブロック構造を有する、スルホン酸(塩)基を有する共重合体を得られる。例えば、スチレン-イソブレン2元ブロック共重合体であれば、後述する無水硫酸/電子供与性化合物を用いることにより、イソブレンユニットを優先的にスルホン化でき、また、スチレン-イソブレンブロック共重合体のイソブレンユニットを水添後、無水硫酸でスチレンの芳香族環を優先的にスルホン化することにより、スルホン酸(塩)基ブロックおよび疎水ブロックを有する共重合体を得られる。

【0016】好ましいベースポリマーとしては、例えばポリスチレン、イソブレン単独重合体、ブタジエン単独重合体、スチレン-イソブレンランダム共重合体、スチレン-イソブレンブロック共重合体、スチレン-イソブレン-スチレン三元ブロック共重合体、ブタジエン-スチレンランダム共重合体、ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、およびこれら(共)重合体の水添物、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体などが挙げられ、好ましくは芳香族モノマー重合体、芳香族モノマー共役ジエンブロック共重合体、さらに好ましくはポリスチレン、スチレン-イソブレン系ランダム共重合体、スチレン-イソブレン系ブロック共重合体およびこれらの水添物である。

【0017】本発明の(b)スルホン酸(塩)基を有す

る(共)重合体は、上記ベースポリマーを、公知の方法、例えば日本化学会編集、新実験講座(14巻III、1773頁)、あるいは特開平2-227403号公報などに記載された方法でスルホン化して得られる。すなわち、上記ベースポリマーは、該ポリマー中の二重結合部分をスルホン化剤を用いて、スルホン化することができる。このスルホン化の際、二重結合は開環して単結合になるか、あるいは二重結合は残ったまま、水素原子がスルホン酸基と置換することになる。なお、他のモノマーを使用した場合、二重結合部分がジエンユニット部分以外にも、例えば芳香族ユニットがスルホン化されてもかまわない。この場合のスルホン化剤としては、好ましくは無水硫酸、無水硫酸と電子供与性化合物との錯体のほか、硫酸、クロルスルホン酸、発煙硫酸、亜硫酸水素塩(Na塩、K塩、Li塩など)などが使用される。

【0018】ここで、電子供与性化合物としては、N、N-ジメチルホルムアミド、ジオキサン、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテルなどのエーテル類；ピリジン、ピペラジン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミンなどのアミン類；ジメチルスルフィド、ジエチルスルフィドなどのスルフィド類；アセトニトリル、エチルニトリル、プロピルニトリルなどのニトリル化合物などが挙げられ、このうちでもN、N-ジメチルホルムアミド、ジオキサンが好ましい。

【0019】スルホン化剤の量は、ベースポリマー中のジエンユニット1モルに対して、通常、無水硫酸換算で0.2～2.0モル、好ましくは0.3～1.2モルであり、0.2モル未満では、スルホン酸ポリマーが得られにくく、一方、2.0モルを超えると、未反応の無水硫酸などのスルホン化剤が多くなり、アルカリで中和したのち、多量の硫酸塩を生じ、純度が低下するため好ましくない。

【0020】このスルホン化の際には、無水硫酸などのスルホン化剤に不活性な溶媒を使用することもでき、この溶媒としては、例えばクロロホルム、ジクロロエタン、テトラクロロエタン、テトラクロロエチレン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素；ニトロメタン、ニトロベンゼンなどのニトロ化合物；液体二酸化イオウ、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素が挙げられる。これらの溶媒は、適宜、2種以上混合して使用することができる。

【0021】このスルホン化の反応温度は、通常、-70～+200℃、好ましくは-30～+50℃であり、-70℃未満ではスルホン化反応が遅くなり経済的でなく、一方、+200℃を超えると副反応を起こし、生成物が黒色化あるいは不溶化する場合があり好ましくない。かくて、ベースポリマーに無水硫酸などのスルホン化剤が結合した中間体(ベースポリマーのスルホン酸エステル、以下「中間体」という)が生成する。

【0022】本発明の(b)スルホン酸(塩)基を有する(共)重合体は、この中間体に水または塩基性化合物を作用させることにより、二重結合は開環してスルホン酸基が結合した単結合になるか、あるいは二重結合は残ったまま、水素原子がスルホン酸基と置換することによって得られる。

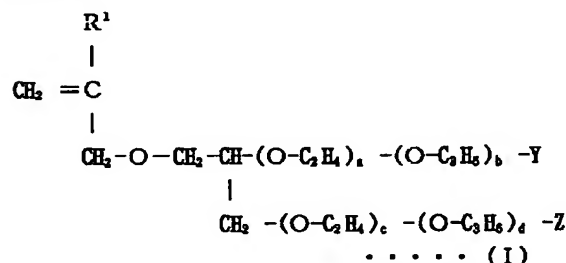
【0023】この塩基性化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ金属水酸化物；ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムメトキシド、ナトリウム-*m*-トキシド、カリウム-*m*-トキシドなどのアルカリ金属アルコキシド；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウムなどの炭酸塩；メチルリチウム、エチルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、アミルリチウム、プロピルナトリウム、メチルマグネシウムクロライド、エチルマグネシウムプロマイド、プロピルマグネシウムアイオダイド、ジエチルマグネシウム、ジエチル亜鉛、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどの有機金属化合物；アンモニア水、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、ピリジン、アニリン、ピペラジンなどのアミン類；ナトリウム、リチウム、カリウム、カルシウム、亜鉛などの金属化合物を挙げることができる。これらの塩基性化合物は、1種単独で使用することも、また2種以上を併用することもできる。これらの塩基性化合物の中では、アルカリ金属水酸化物、アンモニア水が好ましく、特に水酸化ナトリウム、水酸化リチウムが好ましい。

【0024】塩基性化合物の使用量は、使用したスルホン化剤1モルに対して、2モル以下、好ましくは1.3モル以下であり、2モルを超えると、未反応の塩基性化合物が多くなり、製品の純度が低下し好ましくない。この中間体と塩基性化合物の反応の際には、上記塩基性化合物を水溶液の形で使用することもでき、あるいは塩基性化合物に不活性な有機溶媒に溶解して使用することもできる。この有機溶媒としては、上記各種の有機溶媒のほか、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素化合物；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコールなどのアルコール類などが挙げられる。これらの溶媒は、適宜、2種以上混合して使用することができる。

【0025】塩基性化合物を水溶液または有機溶媒溶液として使用する場合には、塩基性化合物濃度は、通常、1~70重量%、好ましくは10~50重量%程度である。また、この反応温度は、通常、-30~+150℃、好ましくは0~+120℃、さらに好ましくは+50~+100℃で行われ、また常圧、減圧あるいは加圧下のいずれでも実施することができる。さらに、この反応時間は、通常、0.1~24時間、好ましくは0.5~5時間である。

【0026】また、本発明の半導体部品用洗浄剤の構成成分の1つである(b)スルホン酸(塩)基を有する(共)重合体は、スルホン酸(塩)基を有する単量体を(共)重合しても得られる。スルホン酸(塩)基を有する単量体としては、例えば、イソプレンスルホン酸、(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、スチレンスルホン酸、メタリルスルホン酸、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、イソアミレンスルホン酸、下記一般式(I)で表される不飽和(メタ)アリルエーテル系単量体〔例えば、3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、3-メタアリロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸〕、

【0027】



【0028】〔式中、 $R^1$  は水素原子または炭素数1~8のアルキル基、 $a \sim d$ は同一または異なり、0または1~100の整数を示し(ただし、 $a + b + c + d = 0 \sim 100$ )、 $(OC_2H_5)$ 単位と $(OC_3H_7)$ 単位とは、任意の順序で結合しており、 $Y$ 、 $Z$ はスルホン酸基または水酸基であり、 $Y$ 、 $Z$ の少なくとも一方はスルホン酸基である。〕、スルホエチル(メタ)アクリレート、下記一般式(II)で表される共役ジエンスルホン酸(例えば、2-メチル-1,3-ブタジエン-1-スルホン酸)

【0029】



【0030】〔式中、 $R^2 \sim R^7$  は水素原子、炭素数1~8のアルキル基、炭素数6~20のアリール基または $-SO_3X$ であり、ここで $X$ は水素原子、金属原子、アンモニウム基、もしくはアミノ基であり、 $R^2 \sim R^7$ の少なくとも一つは $-SO_3X$ である)、(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸)、2-ヒドロキシ-3-アクリルアミドプロパンスルホン酸、およびこれらの塩などが挙げられる。好ましくは、イソプレンスルホン酸、(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸およびこれらの塩である。特に好ましくは、イソプレンスルホン酸、(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、およびこれらの塩である。これらのスルホン酸(塩)基含有単量体は、1種



単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。

【0031】上記(b)スルホン酸(塩)基を有する単量体から(共)重合体を製造する方法は、上記(a)成分を製造する方法と同様のものが挙げられる。また、

(b)スルホン酸(塩)基を有する(共)重合体は、半導体部品用洗浄剤とするために、水溶性であることが好ましく、水溶性にするためのカチオン種の種類としては、上記(a)成分に対するものと同じものが挙げられる。上記(b)成分の使用量は、(a)～(c)成分全体に対して、好ましくは5重量%以上、さらに好ましくは10重量%である。5重量%未満であると、洗浄剤として使用した場合に金属(イオン)除去能が低下する場合があります。また、研磨材組成物として使用した場合に、スクラッチができやすくなる場合があります。好ましくない。

【0032】また、本発明の半導体部品用洗浄剤の構成成分の1つである(c)ホスホン酸(塩)基を有する(共)重合体は、ビニルホスホン酸およびその塩を(共)重合して得られる。ここで、ビニルホスホン酸(塩)は、1種または2種以上を併用できる。上記(c)ホスホン酸(塩)から(共)重合体を製造する方法は、上記(a)成分を製造する方法と同様のものが挙げられる。また、(c)ホスホン酸(塩)基を有する(共)重合体は、半導体部品用洗浄剤とするために、水溶性であることが好ましく、水溶性にするためのカチオン種の種類としては、上記(a)成分に対するものと同じものが挙げられる。

【0033】上記(c)成分の使用量は、(a)～(c)成分全体に対して、好ましくは5～50重量%、さらに好ましくは10～30重量%である。5重量%未満であると、洗浄剤として使用した場合に金属(イオン)除去能が低下する場合があります。また、研磨材組成物として使用した場合に、研磨速度が低下する場合があります。好ましくない。一方、50重量%を超えて添加しても、それに見合う効果が得られず、経済的ではない。

【0034】本発明の(a)～(c)成分として、好ましくは、カルボン酸系重合体(塩)/スルホン酸系重合体(塩)/ホスホン酸系重合体(塩)、カルボン酸系重合体(塩)/スルホン酸系重合体(塩)、スルホン酸系重合体(塩)/ホスホン酸系重合体(塩)である。

【0035】本発明の半導体部品用洗浄剤は、水および/または親水性有機溶剤(以下「溶剤」ともいう)中に、(a)～(c)成分全体の濃度が0.1～20重量%、特に好ましくは1.0～10重量%となるように溶解して使用することが好ましい。濃度が0.1重量%未満では、洗浄効果は十分に発揮されず、一方、20重量%を超えて高濃度にした場合、濃度に見合う効果が期待できず効率的でない。

【0036】上記溶剤のうち、水としては、蒸留水、脱イオン水、水道水、工業用水などが適宜選択できる。ま

た、他の溶剤としては、アルコール、エーテル、ケトンなどが挙げられる。なかでも、水を主成分とするもの、特に水が好ましい。上記親水性有機溶剤のうち、アルコール類の具体例としては、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、i-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、n-ヘキシルアルコール、n-オクチルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレンモノメチルエーテルアセテート、ジアセトンアルコールなどを挙げることができる。また、エーテル類の具体例としては、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどを、ケトン類の具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトンなどが挙げられる。これらの親水性有機溶剤は、1種単独であるいは2種以上を併用することができる。

【0037】本発明の半導体部品用洗浄剤には、さらにホスホン酸化合物を配合することが好ましい。ホスホン酸化合物は、ホスホン酸、アミノトリメチレンホスホン酸、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸、エチルホスホン酸、イソプロピルホスホン酸、ブチルホスホン酸、メチレンジホスホン酸、1-ヒドロキシエチリデン-1-ジホスホン酸、1,1-アミノエタンジホスホン酸、1,1-ヒドロキシアプロパンジホスホン酸、1,1-アミノブタンジホスホン酸、エチレンジアミンテトラメチルホスホン酸、ヘキサメチレンジアミンテトラメチルホスホン酸、ジエチレントリアミンペンタメチルホスホン酸、2-ホスホノ酢酸、2-ホスホノプロピオン酸、2-ホスホノサクシン酸、2-ホスホノブタン-1,2,4-トリカルボン酸およびこれらの塩が挙げられる。好ましくは、ホスホン酸、アミノトリメチレンホスホン酸、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸、2-ホスホノブタン-1,2,4-トリカルボン酸およびその塩である。ホスホン酸化合物は、上記ホスホン酸(塩)基を有する(共)重合体とは異なる低分子化合物である。なお、ホスホン酸化合物は、1種または2種以上を併用できる。

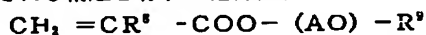
【0038】上記ホスホン酸化合物の使用量は、(a)～(c)成分全体量に対して、好ましくは0.1～100重量%、さらに好ましくは1～50重量%である。0.1重量%未満であると洗浄剤として使用した場合に、金属(イオン)除去能が低下し、また、研磨材組成物として使用した場合には、十分な研磨速度が得られない場合があります。好ましくない。一方、100重量%を超えて添加しても、それに見合う効果は得られない。

【0039】本発明の半導体部品用洗浄剤中には、上記(a)～(c)成分の(共)重合体のほかに、その他の

水溶性(共)重合体(塩)を配合することもできる。その他の水溶性(共)重合体(塩)としては、水酸基を有する単量体、エチレンオキサイドもしくはプロピレンオキサイドに由来する骨格を有する単量体、アミン、アミドなどの窒素原子を含有する単量体、およびその他の単量体の群から選ばれた少なくとも1種を(共)重合して得られるものが挙げられる。

【0040】水酸基を有する単量体としては、例えば、ビニルアルコール、アリルアルコール、メチルビニルアルコール、エチルビニルアルコール、ビニルグリコール酸などの不飽和アルコール類、ヒドロキシメチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、グリセロールモノ(メタ)アクリレート、グリセロールジ(メタ)アクリレート、ポリテトラメチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリテトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、ヘキサジオールモノ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールモノ(メタ)アクリレート、ヒドロキシフェノキシエチル(メタ)アクリレートなどの水酸基含有(メタ)アクリル酸エステル類が挙げられる。好ましくはヒドロキシエチル(メタ)アクリレートである。

【0041】エチレンオキサイドもしくはプロピレンオキサイドに由来する骨格を有する単量体としては、ポリオキシエチレンモノメタクリレート(アルキレンオキサイド2~20モル付加物)、および下記一般式(III)で表される構造を有する化合物、



..... (III)

(式中、 $\text{R}^8$  は水素原子またはメチル基、 $\text{R}^9$  は、炭素数1~18の脂肪族基または芳香族基であり、Aはメチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基である)などが挙げられる。好ましくはポリオキシエチレンモノメタクリレート(エチレンオキサイド5モル付加物)である。

【0042】窒素原子を含有する単量体としては、例えば、(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-n-プロピル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、N-ジー-n-ジプロピル(メタ)アクリルアミド、N-メチル-N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-ビニルホルムアミド、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、N-ビニルピロリドンなどが挙げられる。好ましくは、(メタ)アクリルアミド、ジメチル(メタ)アクリルアミド、ビニルピリジンである。

ルアミド、ビニルピリジンである。

【0043】その他の単量体としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-メチルスチレンなどの芳香族ビニル化合物、ブタジエン、イソプレン、2-クロル-1, 3-ブタジエン、1-クロル-1, 3-ブタジエンなどの脂肪族共役ジエン、(メタ)アクリロニトリルなどのシアン化ビニル化合物、ホスホン酸以外のリン酸化合物などが挙げられる。上記単量体は、1種または2種以上使用できる。

【0044】上記その他の水溶性(共)重合体(塩)を製造する方法は、上記(a)成分を製造する方法と同様のものが挙げられる。また、その他の水溶性(共)重合体(塩)は、半導体部品用洗浄剤とするために、水溶性であることが好ましく、水溶性にするためのカチオン種の種類としては、上記(a)成分に対するものと同じものが挙げられる。本発明の半導体部品用洗浄剤中に含まれるその他の水溶性(共)重合体(塩)の量は、(a)~(c)成分全体量に対し、好ましくは30重量%以下、さらに好ましくは20重量%以下である。30重量%を超えると、洗浄剤として使用した場合に金属(イオン)、無機粒子の除去能が低下し、研磨材組成物として使用した場合に、洗浄研磨速度の低下、スクラッチの増加などがあり好ましくない。

【0045】なお、本発明の半導体部品用洗浄剤には、他の公知の洗浄剤成分を併用することも可能である。他の洗浄剤成分としては、例えば、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、トランス-1, 2-シクロヘキサジアミン四酢酸(CyDTA)、ニトリロトリ酢酸(NTA)、ジエチレントリアミンペンタ酢酸(DTPA)、N-(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン-N, N', N'-トリ酢酸(EDTA-OH)などの化合物およびその塩などのポリアミノカルボン酸類のほか、シュウ酸、クエン酸、グルコン酸、コハク酸、酒石酸、フマル酸、リンゴ酸、ピロリン酸、乳酸、安息香酸などの有機酸、フッ化水素、過酸化水素、炭酸、塩酸、過塩素酸、硝酸、硫酸、亜硫酸、過硫酸、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸などの無機酸、およびこれらを官能基として有する有機酸が挙げられる。一般に、これらの化合物は、遊離酸あるいは塩の形で用いられ、半導体製造用には特性に悪影響を及ぼさない、プロトンタイプ、アンモニウム塩、アミン塩や、リチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属、マグネシウム、カルシウムなどのアルカリ土類金属、亜鉛、アルミニウム、ニッケル、鉄などとの塩、などの塩の形で使用することが好ましい。なかでも、アンモニア、アミン、カリウムなどの塩がさらに好ましく、最も好ましくはアンモニア、カリウムとの塩である。これらの化合物は、1種単独で使用することもできるし、2種以上使用することも可能である。また、これらの化合物の使用量は、特に制限はないが、通常、本発明の(a)~(c)成分全体量に対し

て、5倍重量以下である。また、洗浄効果を上げるために、各種アルカリ溶液、オゾン水、酸化還元水などの機能水を併用してもよい。

【0046】本発明の半導体部品用洗浄剤は、主として、CMP後に半導体部品上に残った研磨粒子に基づく金属不純物を除去するために使用されるが、使用方法としては特に制限はなく、公知の方法が採用できる。また、本発明の洗浄剤を使用して洗浄を行う前、あるいは後に、公知の洗浄剤の使用、あるいは浸漬洗浄、パドル洗浄、スプレー洗浄、ブラシ洗浄、超音波洗浄などの公知の洗浄方法を実施することにより、さらに、金属不純物の除去効率を上げることも可能である。本発明の洗浄剤のPHに特に制限はないが、通常、1～12で使用でき、好ましくは2～10、さらに好ましくは3～9である。この範囲外では、洗浄能力が低下したり、金属部分の腐食が生じる場合があり、好ましくない。PHは、対イオン種の種類を適宜選択すること、または酸、塩基を添加することにより調整することが可能である。例えば、対イオンに使用する、 $H^+$  とアンモニアイオン ( $NH_3^+$ ) などのアルカリ成分の割合を変化させることでPHの調整を行うことができる。また、使用温度は、通常、5～50℃である。

【0047】本発明の半導体部品用洗浄剤は、環境への負荷が少なく、かつ、化学的機械研磨後に、半導体部品上に残った、シリカ、アルミナなどのCMP研磨砥粒、CMP中に含まれる金属不純物あるいは金属配線などに基づくFe、Mn、Al、Ce、Cu、W、Tiなどの不純物に対して洗浄効果があるので、半導体基板、層間絶縁膜、メタル配線などの半導体部品の洗浄に有用である。

【0048】また、本発明の半導体部品洗浄剤は、半導体基板などの半導体部品、記録媒体部品および光学部品などの表面を研磨するのに使用される、研磨用組成物中の研磨助剤としても使用できる。上記研磨材としては、研磨砥粒として通常使用されるものを適宜使用できる。研磨粒径として、例えば、ダイヤモンド粒子、アルミナ粒子、炭化ケイ素 (SiC) 粒子、酸化マグネシウム粒子、酸化セリウム粒子、酸化ジルコニウム粒子、クロミア ( $Cr_2O_3$ ) 粒子、ヒュームドシリカ粒子、コロイダルシリカ粒子などが挙げられる。半導体基板、記録媒体用基板および光学部品などの研磨用としては、中でも、アルミナ粒子、SiC粒子、酸化セリウム粒子、酸化ジルコニウム粒子、ヒュームドシリカ粒子、コロイダルシリカ粒子などが挙げられ、好ましくはアルミナ粒子、ヒュームドシリカ粒子、コロイダルシリカ粒子である。アルミナ粒子の中でも、 $\gamma$ -アルミナ粒子、 $\delta$ -アルミナ粒子、 $\theta$ -アルミナ粒子、 $\kappa$ -アルミナ粒子および無定形アルミナ粒子が好ましい。これらは、1種単独でも、または2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0049】一般に、研磨砥粒には、大きな粒子を破碎し、所望の粒度に分類して得られる破碎タイプのもので、コロイド溶液から生成させる球状タイプのものがある。破碎タイプとしては、例えば、湿式スラリー方式では、微粉碎装置 (ボールミルなど) で粉碎し、粗大粒子は重力沈降、遠心分離して得られるもの、乾式方式では、ジェット気流による粉碎分類して得られるものなどが挙げられる。同一粒径で比較した場合、破碎タイプのものは、球状タイプのものに比べ、比表面積が大きく、研磨速度も大きい。本発明の研磨材として、層間絶縁膜、金属膜を研磨する場合、どちらのタイプでも使用できるが、好ましくは破碎タイプのものである。

【0050】研磨砥粒の平均粒径は、好ましくは0.001～10.0  $\mu m$ 、さらに好ましくは0.01～5.0  $\mu m$ 、特に好ましくは0.02～3.0  $\mu m$  である。0.001  $\mu m$  未満であると、研磨速度が著しく低下し、一方、10.0  $\mu m$  を超えると、被研磨物の表面の平坦性を保つことが困難となる。また、大小粒径の研磨材を組み合わせ使用することもできる。なお、上記平均粒径は、例えば、SEM観察、TEM観察で得られる粒径を測定して得られるものである。

【0051】研磨砥粒の硬度は、ヌーブ硬度 (JIS Z2251) が、好ましくは600～10,000、さらに好ましくは1,000～5,000、特に好ましくは1,500～3,000である。ヌーブ硬度が600未満であると、十分な研磨速度を得られず、生産性が低下し、一方、10,000を超えると、被研磨物の表面の平坦性が低下し、品質が低下する。また、上記研磨砥粒の比表面積は、好ましくは0.1～50  $m^2/g$ 、比重が好ましくは2～5、さらに好ましくは3～4である。比重がこの範囲内であると、取り扱い性、研磨の際の分散性、回収再利用性の点で好ましい。

【0052】上記研磨材は、研磨助剤と共にスラリー状の研磨用組成物として使用される。研磨用組成物中の研磨材の配合割合は、研磨用組成物の粘度や被研磨物に要求される品質などに応じて適宜選択することができるが、好ましくは0.01～40重量%、さらに好ましくは0.1～35重量%、特に好ましくは1～30重量%である。0.01重量%未満であると目標とする研磨特性が得られず、一方、40重量%を超えると、組成物の粘度が高くなりすぎるので好ましくない。

【0053】本発明の研磨用組成物が、本発明の半導体部品洗浄剤からなる研磨助剤を含むことにより、研磨効果が上昇し、研磨表面の平坦性が上昇する理由として、下記の理由が考えられる。すなわち、研磨により発生した研磨屑に研磨助剤が吸着することにより、研磨屑の間に働く凝集力が低下し、研磨屑が研磨用組成物中に均一に分散して被研磨物の表面から素早く除去され、被研磨物の表面は常に新しい面が露出する。また、研磨材は、研磨助剤が吸着することにより、均一に分散化して研磨

パッド表面に捕捉された状態を保ち、研磨に使用される研磨材量が増大し、それぞれの研磨材にかかる荷重が低下し、研磨材が被研磨物表面に均一に作用する。さらに、本発明の半導体部品洗浄剤からなる研磨助剤は、安定性が高く、高加圧条件においても研磨処理を行えるため、研磨速度の上昇が可能である。

【0054】本発明の研磨助剤は、(a)カルボン酸(塩)基を有する(共)重合体、(b)スルホン酸(塩)基を有する(共)重合体および(c)ホスホン酸(塩)基を有する(共)重合体のうちの少なくとも2種の(共)重合体を含有する半導体部品洗浄剤からなるものである。本発明の研磨助剤の使用量は、研磨用組成物中に好ましくは0.001~10重量%、さらに好ましくは0.01~5重量%である。0.001重量%未満であると、十分な研磨特性が得られない場合があり、一方、10重量%を超えると、添加効果の向上が見られず効果的でない。

【0055】本発明における研磨材と研磨助剤との配合量の関係は、研磨用組成物中の研磨材と研磨助剤との濃度比〔研磨材の濃度(重量%) / 研磨助剤の濃度(重量%)〕が、好ましくは0.1/30~40/0.01、さらに好ましくは1/20~30/0.1、特に好ましくは5/10~25/1となるように配合する。0.1/30未満であると、研磨効果の低下が生じ、一方、40/0.01を超えると研磨助剤を配合した効果が充分に発現しない。

【0056】本発明の研磨用組成物に配合される溶剤は、上記水および/または親水性有機溶剤である。通常、上記半導体部品用洗浄剤からなる研磨助剤を、溶剤、研磨砥粒とともに混合し、スラリー状の研磨用組成物とする。上記溶剤としては、上記半導体部品用洗浄剤を溶解して使用する溶剤として挙げられたものと同じものが挙げられる。溶剤は、1種単独であるいは2種以上を併用することができる。本発明の研磨用組成物中の固形分濃度は、好ましくは1~60重量%、さらに好ましくは5~40重量%、特に好ましくは10~30重量%である。固形分濃度が1重量%未満であると、十分な研磨特性が得られない場合があり、一方、60重量%を超えると、添加効果の向上がみられず効果的でない。

【0057】本発明の研磨用組成物のPHに特に制限はないが、通常、1~13、好ましくは2~12、さらに好ましくは3~11で使用できる。この範囲外では、研磨助剤が不安定になり、研磨能力が低下したり、金属部分の腐食が生じる場合があり、好ましくない。PHの調節は、上記洗浄剤のPHの調節と同様に行うことができる。本発明の研磨用組成物には、上記研磨助剤の他に、各種増粘剤、分散剤、防錆剤などの公知の添加剤を加えることができる。これらの添加剤は、本発明の研磨助剤中に好ましくは0~3重量%含まれる。

【0058】本発明の研磨用組成物は、主として、半導

体部品、記録媒体部品および光学用部品の研磨のために使用される。これら被研磨物の材質としては、例えば、半導体製造過程で使用されるタングステン、銅、アルミニウムなどが配線された金属膜、Ni-Pメッキされたアルミニウム合金などの金属、シリコン、ガラス状炭素材料、ガラス、 $Al_2O_3 \cdot TiC$ などのセラミックなどの脆性材料が挙げられる。上記ガラス状炭素材料としては、例えば、アモルファス炭素のマトリックス中にグラファイトが分散した構造となっているものなどが挙げられる。

【0059】これら被研磨物の形状としては、例えば、ディスク状、プレート状、スラブ状、プリズム状、レンズ状など、様々な形状のものが挙げられる。本発明の研磨用組成物を使用する研磨には、上記被研磨物を粗研磨(ラッピング)して、通常、0.01~1 $\mu m$ 、好ましくは0.05~0.5 $\mu m$ の表面粗さにしたものを使用する。なお、本発明における表面粗さは、中心線平均粗さRaのことであり、ランク・テラー・ホブソン社製のタリロステップを用いて測定される。

【0060】本発明の研磨用組成物の使用方法としては、特に制限はなく公知の方法が採用できる。例えば、SPEED FAM(株)製両面研磨機9B型により研磨加工を行える。加工圧力は、通常、10~2,000 gf/cm<sup>2</sup>、好ましくは50~500 gf/cm<sup>2</sup>、加工時間は、通常、0.5~150分、好ましくは1~100分、加工温度は、通常、5~70℃、好ましくは5~50℃である。また、研磨パッドの硬度(JIS K6301に準拠)は、硬質であるほど表面の平坦性を上昇させることができるため、通常、86~99、好ましくは88~95である。研磨パッドの材料としては、例えば、発泡ポリウレタンなどの樹脂、ポリエステル不織布およびポリウレタンの複合体などの樹脂複合体などが挙げられる。さらに、下定盤回転数は、通常、5~100 rpm、好ましくは10~60 rpm、研磨用組成物流量は、通常、3~300 ml/分、好ましくは10~200 ml/分である。

【0061】本発明の研磨用組成物は、半導体基板、層間絶縁膜などの半導体部品や、ガラス状炭素基板、ガラス基板、セラミックス基板のような脆性材料からなる、記録媒体部品および光学用部品などの化学的機械研磨(CMP)に適し、被研磨物の表面を平坦にし、かつ研磨速度を高くできる。なお、本発明において、「基板」とは、平面部を有する形状のものに限られず、曲面部を有する形状のものも含む。

【0062】

【実施例】以下、実施例を挙げ、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の%および部は、特に断らない限り重量基準である。また、実施例中における各種の測定は、以下のようにして実施した。

## 【0063】重量平均分子量

重量平均分子量 (Mw) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によって判定した結果を、ポリスチレンスルホン酸ナトリウムを標準サンプルとして作成した検量線を用いて換算したものである。ここで、GPCの測定条件は、下記のとおりである。

カラム； $\Phi$  G3000PWXL〔東ソー (株) 製〕

カラム； $\Phi$  GMPWXL〔東ソー (株) 製〕

カラム； $\Phi$  GMPWXL〔東ソー (株) 製〕

カラムを $\Phi \sim \Phi$ の順に直列につなぎ、カラム $\Phi$ 側より試料を導入する。

検出器；示差屈折計RI-8021〔東ソー (株) 製〕

溶離液；水／アセトニトリル／硫酸ナトリウム＝2，100／900／15 (重量比)

流速；1.0 ml / 分

温度；40℃

サンプル濃度；0.2%

サンプル注入量；400  $\mu$ l

$$\text{研磨速度} (\mu\text{m} / \text{分}) = \left[ \text{研磨前の銅膜の厚さ} (\mu\text{m}) - \text{研磨後の銅膜の厚さ} (\mu\text{m}) \right] / \text{研磨時間} (\text{分}) \quad \dots \dots (IV)$$

なお、銅膜の厚さ ( $\mu\text{m}$ ) は、抵抗率測定機 (NPS社製、型式Σ-5) により、直流4探針法でシート抵抗を

$$\text{銅膜の厚さ} (\mu\text{m}) = \left[ \text{シート抵抗値} (\Omega / \text{cm}^2) \times \text{銅の抵抗率} (\Omega / \text{cm}) \right] \times 10^4 \quad \dots \dots (V)$$

## 【0066】スクラッチ数

光学顕微鏡を使用して、倍率50倍で研磨した基板の表面を、60度おきに6箇所観察し、スクラッチの数を測定した。スクラッチの深さは、Zygo (株) 製Zygoで測定した。評価基準は下記のとおりである。

○：深さ0.05  $\mu\text{m}$ 以上のスクラッチが、1視野に0.5本未満。

△：深さ0.05  $\mu\text{m}$ 以上のスクラッチが、1視野に0.5～1本。

×：深さ0.05  $\mu\text{m}$ 以上のスクラッチが、1視野に1本を超える。

## 【0067】参考例1

20%濃度のアクリル酸水溶液500g、35%過酸化水素水14gを溶解したものを、水1,000gを仕込んだ内容積2リットルの容器中に、還流下で攪拌しながら10時間かけて均等に滴下した。滴下終了後、2時間還流下で保ったのち、アンモニア水溶液で中和して対イオンを ( $\text{NH}_3^+$ ) とし、アクリル酸重合体のアンモニウム塩 (A) を得た。重合体 (塩) の重量平均分子量は、20,000であった。

## 【0068】参考例2

参考例1において、20%濃度のアクリル酸水溶液500gを、20%濃度のアクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸水溶液500gに変更した以外は、参考例1と同様に実施し、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸重合体のアンモニウム塩 (B) を得た。

## 【0064】研磨

粗研磨により表面粗さを0.1  $\mu\text{m}$ とした直径2.5インチの銅膜付きウェハ基板を研磨用組成物を用いて、両面研磨機により研磨加工を行った。なお、被研磨物の表面粗さ (中心線平均粗さRa) は、ラング・テラー・ホブソン社製のタリ0ステップを用いて測定した。加工条件は、下記のとおりである。

両面研磨機：ラップマスター社製、型式LGP-510  
加工圧力：150 gf /  $\text{cm}^2$

加工時間：2分

加工温度：25℃

研磨パッドの硬度：90 (JIS K6301に準拠)

下定盤回転数：50 rpm

研磨用組成物流量：50 ml / 分

## 【0065】研磨速度

銅膜付きウェハ基板を、上記と同条件で研磨し、下式 (IV) により研磨速度 ( $\mu\text{m} / \text{分}$ ) を求めた。

測定し、このシート抵抗値と銅の抵抗率から、下式 (V) により算出した。

重合体 (塩) の重量平均分子量は、18,000であった。

## 【0069】参考例3

参考例1において、20%濃度のアクリル酸水溶液500gを20%濃度のイタコン酸水溶液500gに変更して、対イオンを ( $\text{H}^+$ ) とした以外は、参考例1と同様に実施し、イタコン酸重合体 (C) を得た。重合体の重量平均分子量は、3,000であった。

## 【0070】参考例4

参考例1において、20%濃度のアクリル酸水溶液500gを20%濃度のスチレンスルホン酸水溶液500gに変更して、対イオンを ( $\text{H}^+$ ) とした以外は、参考例1と同様に実施し、スチレンスルホン酸重合体 (D) を得た。重合体の重量平均分子量は、14,000であった。

## 【0071】参考例5

参考例1において、20%濃度のアクリル酸水溶液500gを20%濃度のビニルホスホン酸水溶液500gに変更して、対イオンを ( $\text{H}^+$ ) とした以外は、参考例1と同様に実施し、ビニルホスホン酸重合体 (E) を得た。重合体の重量平均分子量は、3,000であった。

## 【0072】参考例6

内容積3リットルの容器に、スチレン／イソブレン (20／80モル比) ランダム共重合体100gを仕込み、ジオキサン1リットルに溶解した。溶解後、無水硫酸／ジオキサン錯体 (85g／500g) を、内温を25℃

に保ちながら容器内に滴下し、滴下後、25℃で1時間攪拌した。その後、水およびアンモニアを添加して、対イオンを( $\text{NH}_3^+$ )とし、溶剤などを除去して、スチレン/イソブレン(20/80モル比)ランダム共重合体のスルホン化物のアンモニウム塩(F)を得た。共重合体(塩)の重量平均分子量は、20,000であった。

#### 【0073】実施例1~7

$\text{SiO}_2$  膜付きシリコンウェハを、3%KOH水溶液、3% $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液、3% $\text{CuSO}_4$ 水溶液に順次3分間浸漬し、かるく水洗して汚染処理を行った。この汚染した $\text{SiO}_2$  膜付きシリコンウェハを、テクノス(株)製全反射蛍光X線装置(装置名; TREX-610T)を用いてウェハ表面のCu, Fe, Kの濃度を測定した。Cuの表面濃度は、 $100 \times 10^{10}$  (原子/ $\text{cm}^2$ )、Feの表面濃度は、 $15,000 \times 10^{10}$  (原子/ $\text{cm}^2$ )、Kの表面濃度は、 $90 \times 10^{10}$  (原子/ $\text{cm}^2$ )であった。次に、参考例1~6の重合体(塩)(A~F)を表1に示す割合(比)で、合計

2%濃度、表1に示すホスホン酸化合物を0.2%濃度で含む水溶液を洗浄液として調製した。なお、表1に示す濃度は、洗浄液の濃度(%)である。汚染した $\text{SiO}_2$  膜付きシリコンウェハを、洗浄液中で40℃、3分洗浄し、水洗、乾燥後、再びウェハ表面のCu, Fe, Kの濃度を測定し、Cu, Fe, Kの除去能力を評価した。結果を表1に示す。

#### 【0074】比較例1

実施例1において、ホスホン酸化合物を使用しない以外は、同様に実施した。結果を表1に示す。

#### 【0075】比較例2

実施例7において、本発明の(a)~(c)成分を使用しない以外は、同様に実施した。結果を表1に示す。表1に示すように、本発明の洗浄剤は、比較例よりも、Cu, Fe, Kの除去能力、およびパーティクル除去能力に優れていることが分かる。

#### 【0076】

#### 【表1】

	重合体(塩)		ホスホン酸化合物 種類	洗浄後の表面濃度 ( $\times 10^{10}$ ) (原子数/ $\text{cm}^2$ )			パー ティ クル 除去 能 力
	種類	割合		Cu	Fe	K	
実施例1	A/B	5/5	-	0.8	0.9	0.9	○
実施例2	C/D/E	4/4/2	-	1	0.8	0.8	○
実施例3	F/B	8/2	-	1	0.8	0.8	○
実施例4	A/B	9/1	-	0.8	0.9	0.9	○
実施例5	B/C	3/7	-	0.9	0.8	0.9	○
実施例6	A/B	5/5	アミノトリ(メチ レンホスホン酸)	0.8	0.7	0.7	○
実施例7	A/B	5/5	1-ヒドロキシエチ リデン-1,1-ジホ スホン酸	0.7	0.7	0.7	○
比較例1	クエン 酸	-	-	10	15	23	×
比較例2	-	-	1-ヒドロキシエチ リデン-1,1-ジホ スホン酸	12	10	15	×

#### 【0077】実施例8~14

研磨材としてアルミナ砥粒(住友化学(株)製、商品名: AKP10- $\alpha$ アルミナ)(純度99.9%、平均粒径1.0 $\mu\text{m}$ 、比表面積2.0 $\text{m}^2/\text{g}$ )を表2に示す濃度で、濃度30%の過酸化水素水を研磨用組成物に対し6.7%使用し、参考例1~6の重合体(塩)(A~F)、ならびに必要に応じてホスホン酸化合物を、表

2に示す割合(比)で、濃度合計1%となるように混合・攪拌し、研磨用組成物を得た。なお、表2に示す量は、水を溶剤として含む研磨用組成物に対する濃度(%)である。PHは4~10であった。上記研磨用組成物を用いて、両面研磨機により研磨加工を行った。研磨後の基板を洗浄液にて洗浄し、研磨表面の評価を行った。結果を表2に示す。

## 【0078】比較例3

実施例9において、ホスホン酸化合物を使用しない以外は、同様に実施した。結果を表2に示す。

## 【0079】比較例4

実施例11において、(共)重合体(塩)を使用しない以外は、同様に実施した。結果を表2に示す。表2に示

すように、本発明の研磨用組成物を使用すると、被研磨物のスクラッチ数が低く、平坦性を保ったままで、研磨速度を高くできる。

## 【0080】

## 【表2】

	研磨材		重合体(塩)		ホスホン酸化合物		研磨速度	スクラッチ数
	量	種類	割合	種類	量	( $\mu\text{m}/\text{分}$ )	$\times 10^{-3}$	チ数
	(%)				(%)			
	8	20	A/B	5/5	-	-	40	○
	9	20	C/D/E	4/4/2	-	-	41	○
	10	20	F/E	9/1	-	-	41	○
実	11	20	A/E	8/2	-	-	40	○
施	12	15	B/C	5/5	-	-	41	○
例	13	20	A/B	5/5	アミノトリ(メチ	0.1	45	○
					レンホスホン酸)			
	14	20	A/B	5/5	1-ヒドロキシエチ	0.1	45	○
					リデン-1,1-ジホ			
					スホン酸			
比	3	20	-	-	-	-	15	×
較	4	20	-	-	1-ヒドロキシエチ	0.1	30	×
例					リデン-1,1-ジホ			
					スホン酸			

【0081】上記実施例において、本発明の研磨用組成物を使用して研磨すると、被研磨物の表面粗さが低く、かつ研磨速度を高くできた。また、本発明の研磨用組成物は、研磨材の分散が安定しており、流動性に富み、取り扱い性に優れていた。さらに、研磨パッドの目詰まりが少なく、研磨パッドの清掃、交換頻度を低く抑えられた。

## 【0082】

【発明の効果】本発明の半導体部品用洗浄剤を使用して

半導体部品を洗浄すると、環境への負荷が少なく、かつ、化学的機械研磨後に半導体部品上に残存している金属不純物を効率良く除去できる。また、本発明の研磨用組成物は、半導体基板、層間絶縁膜などの半導体部品や、ガラス状炭素基板、ガラス基板、セラミックス基板のような脆性材料からなる、記録媒体部品および光学用部品などの化学的機械研磨(CMP)に適し、被研磨物の表面粗さが低く、かつ研磨速度を高くできる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	(参考)
C 1 1 D 7/34		C 1 1 D 7/34	
7/36		7/36	
H 0 1 L 21/304	6 2 2	H 0 1 L 21/304	6 2 2 Q
			6 2 2 D
	6 4 7		6 4 7 A
// C 1 1 D 3/14		C 1 1 D 3/14	
3/37		3/37	



(13) 2001-64685 (P2001-64685A)

(72)発明者 小野 寿男  
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ  
エスアール株式会社内

(72)発明者 石川 克廣  
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ  
エスアール株式会社内  
Fターム(参考) 4H003 BA12 DA15 DA16 DB01 EB24  
EB28 EB30 ED02 FA03 FA05